

TD Physique n°3 : Description des systèmes fermés de composition variable

Exercice 1 : Expressions du potentiel chimique d'une phase condensée ; application

On donne l'expression du potentiel chimique de référence $\mu^{ref}(T, P)$ en fonction de la pression P , d'un corps pur dans sa phase solide, en fonction de la température T , de la pression P , de sa masse molaire M , de sa masse volumique ρ , et de la pression standard $P^0 = 1,0 \text{ bar}$:

$$\mu^{ref}(T, P) = \mu^0(T) + \frac{M}{\rho}(P - P^0) \text{ où } \mu^0(T) \text{ est le potentiel chimique standard}$$

Pour les deux variétés cristallines du carbone, le carbone graphite C_{gr} et le carbone diamant C_d , on donne à 25°C le tableau ci-dessous :

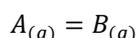
	H_m° (kJ.mol ⁻¹)	S_m° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	(ρ g.cm ⁻³)
C_{gr}	0	5,740	2,266
C_d	1,895	2,439	3,514

- Rappeler l'expression de l'enthalpie libre en fonction de l'enthalpie et de l'entropie. En déduire alors la relation existant entre les grandeurs molaires standards $G_m^0 = \mu^0$, H_m^0 et S_m^0 .
- Déterminer les valeurs numériques de μ_{gr}^0 et μ_d^0 à 25°C .
- En utilisant l'expression du potentiel chimique d'une phase condensée, caractériser alors la variété allotropique (carbone graphite ou carbone diamant) la plus stable à 25°C , selon les valeurs de P .

1 : voir cours ; 2 : utiliser les valeurs du tableau mais attention aux unités ; 3 : commencer par trouver pour quelle pression les deux variétés allotropiques sont à l'équilibre, et revoir la condition sur les potentiels chimiques pour cela

Exercice 2 : Isomérisation du butane

On étudie à 25°C , sous $P = 5,0 \text{ bar}$, l'équilibre d'isomérisation entre l'isobutane (A) et le butane (B), tous deux à l'état gazeux :



Les gaz seront considérés comme parfaits. On part de 1,0 mol d'isobutane A pur, et la température est considérée constante et égale à $T = 298 \text{ K}$. La valeur de la constante d'équilibre est : $K^0(298 \text{ K}) = 0,40$.

Données : $\mu_A^0(298\text{K}) = -17,98 \text{ kJ/mol}$; $\mu_B^0(298\text{K}) = -15,71 \text{ kJ/mol}$. On prendra $R = 8,314 \text{ J/K/mol}$.

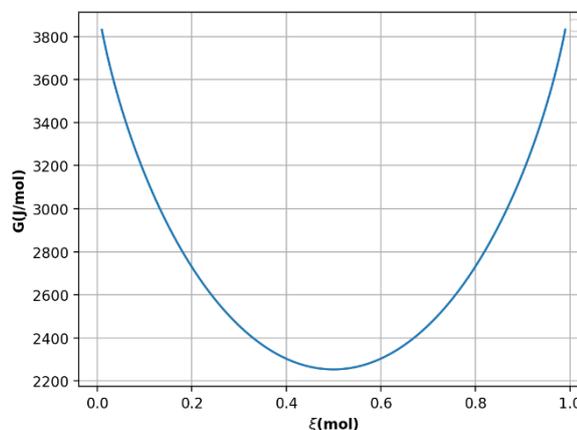
- Exprimer l'enthalpie libre G du système chimique étudié (constitué, à l'instant t , de A et B), pour un avancement ξ .

Compléter alors le script ci-dessous (lignes 16, 17 et 18) qui permet de tracer $G = f(\xi)$.

```

1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3
4 T=298          # K
5 P0=1          #bar
6 P=5           #bar
7 R=8.314      #J/K/mol
8 mu_A0=-17.98 #kJ/mol
9 mu_B0=-15.71 #kJ/mol
10 n0=1         #mol
11
12 N=10000
13 ksi=np.linspace(0.01,0.99*n0,N)
14
15 #G=f(ksi)
16 mu_A=
17 mu_B=
18 G=
19
20 #Tracé de G=f(ksi)
21 plt.plot(ksi,G)
22 plt.xlabel(r'$\xi$ (mol)', fontweight="bold")
23 plt.ylabel("G(J/mol)", fontweight="bold")
24 plt.legend()
25 plt.grid()
26 plt.show()

```



- Discuter l'évolution de G avec l'avancement ξ .

3. Que permet de faire le script ci-dessous dont l'exécution donne 0.5 ?

```

1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3
4 T=298          # K
5 P0=1          #bar
6 P=5           #bar
7 R=8.314       #J/K/mol
8 mu_A0=-17.98  #kJ/mol
9 mu_B0=-15.71  #kJ/mol
10 n0=1         #mol
11
12 N=10000
13 ksi=np.linspace(0.01,0.99*n0,N)
14
15 G0=mu_A0+R*T*np.log(P/P0)
16
17 for k in range(len(ksi)):
18     mu_A=mu_A0+R*T*np.log((1-ksi[k])/n0*P/P0)
19     mu_B=mu_B0+R*T*np.log(ksi[k]/n0*P/P0)
20     G=(1-ksi[k])*mu_A + ksi[k]*mu_B
21     if G < G0:
22         G0=G
23         ksi0=ksi[k]
24
25 print(round(ksi0,2))

```

4. Calculer la valeur de l'avancement à l'équilibre ξ_{eq} à partir de la donnée de la constante d'équilibre et vérifier la cohérence des résultats.

1 : utiliser l'identité d'Euler, l'expression du potentiel chimique pour un GP et dresser un TA pour introduire l'avancement ; 2 : T et P sont fixées, la condition d'évolution spontanée est la diminution de G jusqu'à atteindre une valeur minimale lorsque l'équilibre est atteint (voir cours) ; 3 : le script permet de trouver l'avancement à l'équilibre ; 4 : voir cours de 1^{ère} année de chimie, à l'équilibre $K^0 = Q_{eq}$, à exprimer en fonction de l'avancement

Exercice 3 : Détermination de la teneur en saccharose dans un miel par osmométrie

On s'intéresse à une solution de saccharose dont on souhaite déterminer sa concentration. La figure 1 représente un dispositif de mesure de la pression osmotique d'une solution.

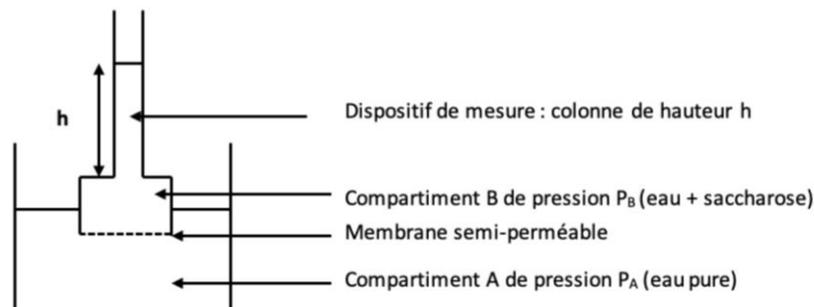


Figure 1 : dispositif de mesure de la pression osmotique d'une solution.

Initialement on remplit le compartiment A d'eau pure et le compartiment B de la solution de glucose à tester de sorte que $h=0$ cm. On considère que la pression est la même dans les deux compartiments : $P_A = P_B = P_{atmosphérique}$.

- Rappeler la définition du potentiel chimique du corps pur A à la pression P et la température T , noté $\mu_A^*(T, P)$, à partir de la fonction d'état enthalpie libre G .
- On indique qu'à T fixée, la variation infinitésimale du potentiel chimique en fonction de la pression d'un constituant pur s'écrit : $d\mu^* = V_m^* dP$, où V_m^* est le volume molaire (qui est supposée indépendante de la pression) du constituant pur. Exprimer alors le potentiel chimique du solvant (ici l'eau) dans le compartiment A, sans négliger l'influence de la pression, en fonction du potentiel chimique standard. En déduire le potentiel chimique de l'eau dans le compartiment B, sans négliger l'influence de la pression en, en fonction du potentiel chimique standard.
- Comparer ces potentiels chimiques et conclure quant au sens de migration du solvant.
- Que dire des potentiels chimiques du solvant dans les deux compartiments à l'équilibre ?

Il apparaît alors une différence de pression entre les deux compartiments est appelée pression osmotique, notée Π telle que $\Pi = P_B - P_A$. Elle se mesure en pascal (Pa).

- Établir la relation, à partir de la loi de statique des fluides, entre la hauteur de la colonne de fluide h mesurée dans le dispositif de mesure et la pression osmotique Π une fois que le système est à l'équilibre.

Un étalonnage de dispositif de mesure est réalisé en mesurant la pression osmotique de diverses solutions aqueuses de saccharose de concentrations en masse connues. Les résultats expérimentaux des mesures sont représentés sur la figure 2.

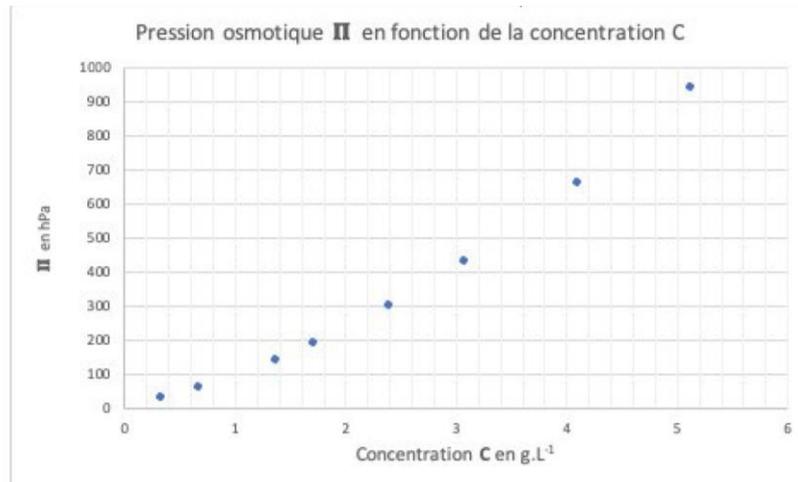


Figure 2 : pression osmotique de diverses solutions aqueuses de saccharose de concentrations connues à 293 K.

Ces valeurs expérimentales peuvent être modélisées par deux modèles :

Modèle 1 : solution aqueuse idéale

La pression osmotique est reliée à la concentration en quantité de matière par la loi de Van't Hoff selon la relation : $\Pi = R T C$ avec R la constante des gaz parfaits, C la concentration en mol.m^{-3} et T la température en kelvin. La pression osmotique est en Pa.

Modèle 2 : solution aqueuse non idéale

La pression osmotique est reliée à la concentration en quantité de matière par la relation suivante : $\Pi = R T C + 0,1036 \times R T C^2$ avec R la constante des gaz parfaits, C la concentration en mol.m^{-3} et T la température en kelvin. La pression osmotique est en Pa.

- En supposant que la solution est très diluée et en utilisant les résultats des questions précédents, établir la loi de Van't Hoff. On indique que : $\ln(1+x) \approx x$ si $x \ll 1$
- Donner approximativement la gamme de concentration qui permette de considérer la solution comme idéale.

On prélève 70 g de miel que l'on dilue dans 1 L d'eau. On mesure ensuite la pression osmotique de cette solution à l'aide du dispositif décrit précédemment. On obtient une pression osmotique de 512 hPa à 293 K.

- Choisir le modèle à utiliser pour déterminer la concentration en saccharose à partir de la valeur mesurée de la pression osmotique de la solution diluée de miel. Justifier.

1 : voir cours ; 2 : il faut intégrer la relation donnée entre P° et P_A // pour le compartiment B, il faut tenir compte de la fraction molaire du solvant même si celle-ci est proche de 1, aller voir dans le cours l'expression du potentiel chimique pour un constituant dans un mélange ; 3 : le solvant migre vers le compartiment où son potentiel chimique est le plus faible ; 4 : égalité des potentiels chimiques ; 5 : voir l'exemple du cours pour le raisonnement complet ; 6 : chercher dans le graphique la zone où il y a linéarité entre la pression osmotique et C ; 7 : dans cette zone de pression osmotique il faudra choisir le modèle 2

Exercice 4 : Mise en évidence du phénomène d'osmose par fluorescence

Document 1 : Description de l'expérience

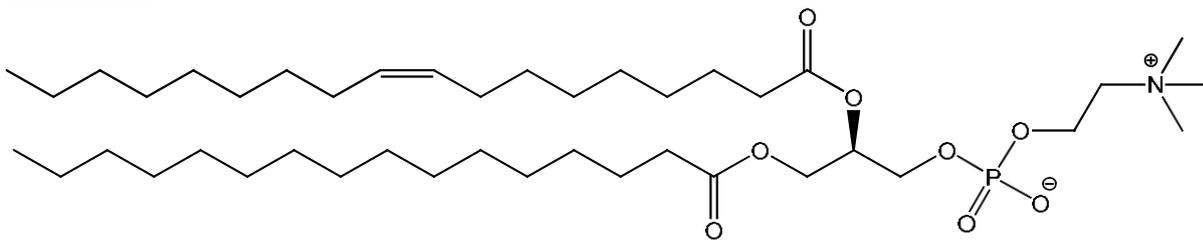
Étape 1 : Synthèse de vésicules contenant une solution de NaCl et un fluorophore

Des vésicules contenant une solution aqueuse de chlorure de sodium de concentration molaire $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ et un fluorophore (molécule capable de fluorescer) sont synthétisées à partir du 1-palmitoyl-2-oléoyl-sn-glycéro-3-phosphocholine (POPC) dont la structure est donnée dans le **document 2**. **Cette molécule amphiphile est capable de former une membrane pouvant modéliser la paroi cellulaire en s'autoassemblant.**

Étape 2 :

Les vésicules synthétisées dans l'étape 1 sont isolées puis placées dans différents tubes à essai contenant des solutions aqueuses de chlorure de sodium de différentes concentrations molaires : $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$, $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$, $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $0,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Lorsque les tubes à essai sont éclairés par une lampe UV, certains émettent une lumière verte issue d'un phénomène de fluorescence alors que d'autres restent noirs. Tant que la vésicule reste formée et que le fluorophore est piégé à l'intérieur, la fluorescence n'est pas observée. En revanche, si la vésicule se casse, le fluorophore peut se répandre dans l'ensemble de la solution contenue dans le tube à essai et la fluorescence est observée.

Document 2 : Structure du POPC



Document 3 : Expression du potentiel chimique pour le solvant dans une solution

Le potentiel chimique du solvant dans une solution idéale s'écrit, si l'on ne fait aucune

$$\text{approximation : } \mu(T, P) = \mu^\circ(T) + \int_{p^\circ}^P v_m dP + RT \ln x_S$$

où v_m représente le volume molaire du solvant pur, x_S la fraction molaire du solvant dans la solution et $\mu^\circ(T)$ le potentiel chimique standard du solvant.

On rappelle le développement limité au premier ordre lorsque $x \rightarrow 0$: $\ln(1-x) \approx -x$.

- La molécule de POPC présente deux zones ayant des interactions différentes avec l'eau. Identifier chacune d'entre elles en précisant son affinité avec l'eau et en justifiant brièvement. Une telle molécule est dite amphiphile. Proposer une schématisation usuelle et légendée d'une molécule amphiphile.
- Proposer une schématisation des vésicules formées en faisant apparaître :
 - le milieu intra et le milieu extra-vésiculaire,
 - les molécules de POPC formant la membrane via leur représentation schématique. Expliquer à l'aide des interactions intermoléculaires la phrase en gras dans le **document 1**.

On cherche à présent à modéliser le phénomène observé lorsque les vésicules sont mises dans une solution aqueuse de chlorure de sodium. La membrane de la vésicule est semi-perméable. Des échanges de solvant sont possibles entre les milieux intra et extra-vésiculaires, contrairement au soluté pour lequel la membrane est imperméable.

3. Écrire la relation entre les potentiels chimiques de l'eau de part et d'autre de la membrane lorsque l'équilibre est atteint.
4. Exprimer la fraction molaire x_S de l'eau en fonction de la fraction molaire des ions sodium x_{Na^+} et des ions chlorure x_{Cl^-} . On négligera la fraction molaire en fluorophore dans le milieu intra-vésiculaire.
5. En supposant que le volume molaire de l'eau est peu sensible à la pression, montrer que la pression osmotique $\pi = P_{intra} - P_{extra}$ peut se mettre sous la forme suivante :

$$\pi = P_{intra} - P_{extra} = \frac{2RT}{v_m} (x_{Cl^-}^{intra} - x_{Cl^-}^{extra})$$

avec P_{intra} la pression dans le milieu intra-vésiculaire, P_{extra} la pression dans le milieu extravésiculaire, et $x_{Cl^-}^{intra}$ (respectivement $x_{Cl^-}^{extra}$) la fraction molaire en ions chlorure dans le milieu intra-vésiculaire (respectivement extra-vésiculaire).

6. En déduire que $\pi = 2RT(C_{intra} - C_{extra})$ avec C_{intra} la concentration intra-vésiculaire en chlorure de sodium et C_{extra} la concentration extra-vésiculaire en chlorure de sodium.
7. En présence d'une lampe UV, l'un des tubes à essai reste noir alors que les autres présentent une lumière verte plus ou moins intense. Identifier le tube restant noir et classer les tubes à essai par intensité croissante de la lumière verte émise en proposant une explication.

1 et 2 : revoir les notions correspondantes dans le cours de 1^{ère} année ; 3 : égalité des potentiels chimiques ; 4 : la somme des fractions molaires fait 1 ; 5 : utiliser le doc 3 et le résultat de la question 4 ; 6 : voir un raisonnement similaire dans l'exemple du cours et dans l'exercice précédent (Q5) ; 7 : si la pression est trop forte la vésicule se casse (doc 1)