

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 $P^0 = 1,0 \text{ bar}$:

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

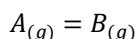
Pour les deux variétés cristallines du carbone, le carbone graphite C_{gr} et le carbone diamant C_d , on donne à 25°C le tableau ci-dessous :

	$H_m^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	$S_m^\circ \text{ (J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$	$(\rho \text{ g.cm}^{-3})$
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 alors 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 .

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 $1,0 \text{ mol}$ 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 $R = 8,314 \text{ J/K.mol}$.

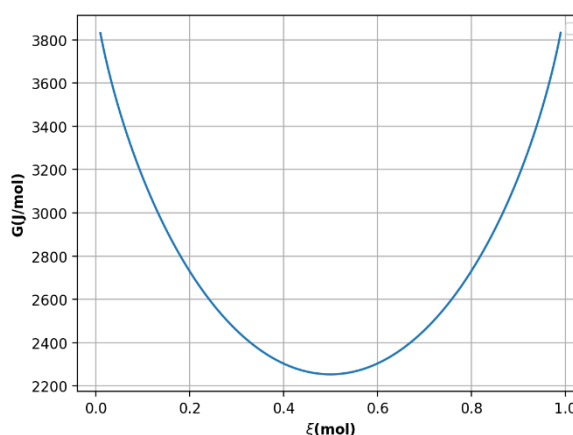
- (**) Exprimer l'enthalpie libre G du système chimique étudié (constitué, à l'instant t , de A et B), pour un avancement ξ .

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. (BCPST1) 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.

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.

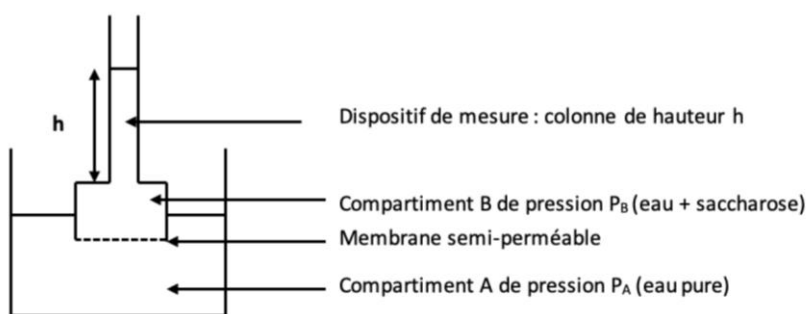


Figure 1 : dispositif de mesure de la pression osmotique d'une solution.

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 : $P_A = P_B = P_{atmosphérique}$.

1. 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.
2. 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.
3. Comparer ces potentiels chimiques et conclure quant au sens de migration du solvant.
4. 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).

5. 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.

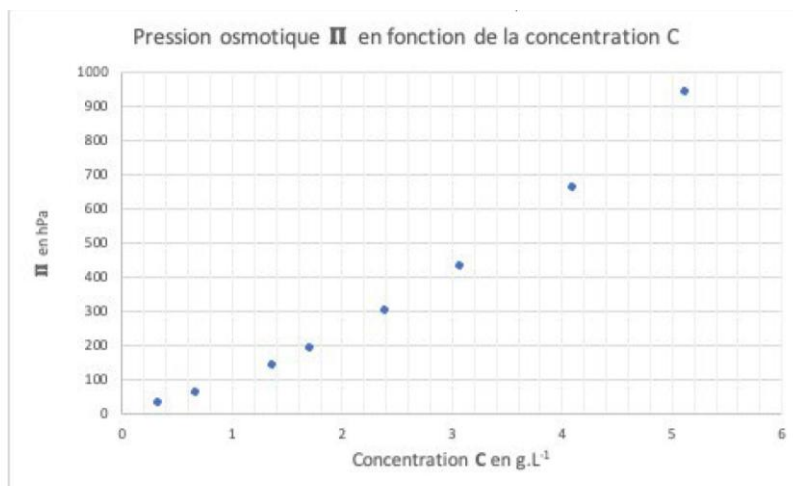


Figure 2 : pression osmotique de diverses solutions aqueuses de saccharose de concentrations connues à 293 K.

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.

5. (***) 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 $x \ll 1$
6. 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.

7. 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.



On réalise l'expérience suivante en deux étapes :

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). 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.

En présence d'une lampe UV, on observe que 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 sans calcul.