

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

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

1. $G = H - TS \Rightarrow G_m^0 = \mu^0 = H_m^0 - TS_m^0$ AN : $\mu_{gr}^0 = -1,71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\mu_d^0 = 1,17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
2. $\mu(T, P) = \mu^{ref}(T, P) = \mu^0(T) + \frac{M}{\rho}(P - P^0)$ d'après l'énoncé
 A l'équilibre : $\mu_{gr}(T, P) = \mu_d(T, P) \Rightarrow \mu_{gr}^0 + \frac{M(C)}{\rho_{gr}}(P_{eq} - P^0) = \mu_d^0 + \frac{M(C)}{\rho_d}(P_{eq} - P^0)$
 $\Rightarrow \left(\frac{M(C)}{\rho_{gr}} - \frac{M(C)}{\rho_d} \right) \times (P_{eq} - P^0) = \mu_d^0 - \mu_{gr}^0 \Rightarrow M(C) \times \frac{\rho_d - \rho_{gr}}{\rho_{gr} \times \rho_d} \times (P_{eq} - P^0) = \mu_d^0 - \mu_{gr}^0$
 $\Rightarrow P_{eq} - P^0 = \frac{1}{M(C)} \times \frac{\rho_{gr} \times \rho_d}{\rho_d - \rho_{gr}} \times (\mu_d^0 - \mu_{gr}^0) \Rightarrow P_{eq} = P^0 + \frac{1}{M(C)} \times \frac{\rho_{gr} \times \rho_d}{\rho_d - \rho_{gr}} \times (\mu_d^0 - \mu_{gr}^0)$
 AN : $P_{eq} = 1,0 \times 10^5 + \frac{1}{12 \times 10^{-3}} \times \frac{2,266 \times 3,514 \times 10^3}{3,514 - 2,266} \times (1,17 + 1,71) \times 10^3 = 1,5 \times 10^8 \text{ Pa} = 15 \text{ kbar}$

Exercice 2 : Isomérisation du butane

1. Identité d'Euler : $G = n_A \mu_A + n_B \mu_B = n_A \times (\mu_A^{ref}(T, P) + RT \ln(x_A)) + n_B \times (\mu_B^{ref}(T, P) + RT \ln(x_B))$
 avec $n_A = n_{A,0} - \xi$ ($n_{A,0} = 1,0 \text{ mol}$) et $n_B = \xi$
 $x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{n_{A,0} - \xi}{n_{A,0}}$ $x_B = \frac{\xi}{n_{A,0}}$
 de plus en négligeant l'influence de la pression : $\mu_A^{ref}(T, P) = \mu_A^0(T)$ et $\mu_B^{ref}(T, P) = \mu_B^0(T)$
 $\Rightarrow G = (n_{A,0} - \xi) \times \left(\mu_A^0(T) + RT \ln\left(\frac{n_{A,0} - \xi}{n_{A,0}}\right) \right) + \xi \times \left(\mu_B^0(T) + RT \ln\left(\frac{\xi}{n_{A,0}}\right) \right)$

Script Python :

```
16 mu_A=mu_A0+R*T*np.log((1-ksi)/n0*P/P0)
17 mu_B=mu_B0+R*T*np.log(ksi/n0*P/P0)
18 G=(1-ksi)*mu_A + ksi*mu_B
```

2. $dG_{T,P} = -T\delta S_C < 0 \Rightarrow G \searrow$ jusqu'à atteindre l'état d'équilibre pour lequel : $G = G_{min}$ (et $\xi = \xi_{eq}$)
3. Le script permet de déterminer l'avancement à l'équilibre ξ_{eq} pour lequel l'enthalpie libre est minimale.
4. A l'équilibre : $K^0 = Q_{eq} = \frac{a_{B,eq}}{a_{A,eq}} = \frac{x_{B,eq}}{x_{A,eq}} = \frac{\xi_{eq}}{n_{A,0} - \xi_{eq}} \Rightarrow \xi_{eq} = (n_{A,0} - \xi_{eq}) \times K^0 \Rightarrow \xi_{eq} \times (1 + K^0) = n_{A,0} \times K^0$
 $\Rightarrow \xi_{eq} = n_{A,0} \times \frac{K^0}{1 + K^0}$ AN : $\xi_{eq} = 0,50 \text{ mol}$

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

1. $\mu_A^*(T, P) = \left(\frac{\partial G^*}{\partial n_A} \right)_{T,P}$
2. $d\mu^* = V_m^* dP \Rightarrow \int_{\mu^0(T)}^{\mu_A(T, P_A)} d\mu^* = \int_{P^0}^{P_A} V_m^* dP = V_m^* \int_{P^0}^{P_A} dP \Rightarrow \mu_A(T, P_A) - \mu^0(T) = V_m^* \times (P_A - P^0)$
 $\Rightarrow \mu_A(T, P_A) = \mu^0(T) + V_m^* \times (P_A - P^0) = \mu^{ref}(T, P_A)$
3. Dans le compartiment B : $\mu_B(T, P_B) = \mu^{ref}(T, P_B) + RT \ln(x_{solvant})$
 $\Rightarrow \mu_B(T, P_B) = \mu^0(T) + V_m^* \times (P_B - P^0) + RT \ln(x_{solvant})$
4. Initialement : $P_A = P_B$. Par ailleurs, $x_{solvant} < 1 \Rightarrow \mu_B(T, P) < \mu_A(T, P)$: le solvant migre vers le compartiment de plus bas potentiel chimique donc de A vers B.
5. A l'équilibre : $\mu_B(T, P_B) = \mu_A(T, P_A) \Rightarrow \mu^0(T) + V_m^* \times (P_B - P^0) + RT \ln(x_{solvant}) = \mu^0(T) + V_m^* \times (P_A - P^0)$
 $\Rightarrow \Pi = P_B - P_A = -\frac{RT \ln(x_{solvant})}{V_m^*}$

$$6. \quad \Pi = -\frac{RT \ln(x_{\text{solvant}})}{V_m^*} = -\frac{RT \ln(1-x_{\text{glucose}})}{V_m^*}$$

$$\text{Or } \ln(1-x_{\text{glucose}}) \approx -x_{\text{glucose}} \Rightarrow \Pi \approx RT \frac{x_{\text{glucose}}}{V_m^*} = RT \frac{\frac{n_{\text{glucose}}}{V_{\text{solvant}}}}{\frac{V_{\text{solvant}} + n_{\text{solvant}}}{n_{\text{solvant}}}}$$

$$\text{Or } n_{\text{glucose}} + n_{\text{solvant}} \approx n_{\text{solvant}} \Rightarrow \Pi \approx RT \frac{\frac{n_{\text{glucose}}}{V_{\text{solvant}}}}{\frac{V_{\text{solvant}}}{n_{\text{solvant}}}} = RT \frac{n_{\text{glucose}}}{V_{\text{solvant}}} = RTC$$

5. La solution peut être considérée comme idéale lorsque Π est reliée à C par la loi de Van't Hoff : $\Pi = R T C$, donc lorsque Π est proportionnelle à C . Graphiquement, cela est approximativement vrai lorsque $C \leq C_{\text{critique}} = 1,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

6. $\Pi = 512 \text{ hPa}$ pour $C \approx 3,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} > C_{\text{critique}}$: le modèle à utiliser est donc le modèle 2.



La concentration en chlorure de sodium dans le milieu intra-vésiculaire est de $0,7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Celle dans le milieu extra-vésiculaire varie de 0 à $0,7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Il y a migration du solvant du milieu extra-vésiculaire vers le milieu intra-vésiculaire (hormis lorsque les concentrations en chlorure de sodium sont identiques). Par conséquent, moins le milieu extra-vésiculaire est concentré en chlorure de sodium, plus la pression osmotique est grande. Cela tend à faire éclater de plus en plus de vésicules et donc à en faire sortir le fluorophore. Donc l'intensité de lumière verte émise par fluorescence augmente lorsque la concentration en NaCl diminue dans le milieu extra-vésiculaire. Le tube noir est celui pour lequel les concentrations extra et intra vésiculaires sont identiques et égales à $0,7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.