

PROBLÈME 1: CARACTÉRISATION D'UNE ENZYME.

(ENS 2019)

1 - Etude structural des enzymes et protéines.

- ① * Groupes Amine et Acide carboxyliques peuvent intervenir dans des liaisons hydrogène.
* les entités sont localement polaires \Rightarrow interactions de Keesom
* la taille des enzymes de rend fortement polarisables \Rightarrow int. London.

LH $\sim 20-40 \text{ kJ.mol}^{-1}$
VDW $\sim 5-15 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Aptation thermique : $RT \sim 10 \times 3.10^2 = 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$

L'apptation thermique à température ambiante ne suffit pas à rompre ces interactions, d'où la nécessité d'un chauffage par dénaturation une protéine

- ② Une variation de pH peut protoner les groupes amides (basiques) et déprotoner les acides carboxyliques des chaînes latérales \Rightarrow perturbation du système de liaisons hydrogène.
- ③ Par un système de capacité constante évitant à pression constante, $dH = \delta Q$ en l'absence de travail utile.

Formulation en puissance $\frac{dH}{dt} = \frac{\delta Q}{dt} = \mathcal{P}_H$.

or $dH = C_p dT = C_p d(T_0 + \alpha t) \Rightarrow \alpha C_p = \mathcal{P}_H = \delta Q / dt$

④ la rupture de liaisons hydrogène nécessite 1 apport d'énergie.
le phénomène est endothermique.

⑤ lors de la dénaturation de la protéine, le transfert thermique apporté sert à augmenter la température et à permettre la dénaturation :

→ comportement témoin $C_p \alpha = \Delta H$.

→ comportement avec enzyme dénaturée : $\Delta H' = \Delta H + \Delta H^{ex}$

$$C_p' \frac{dT}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + \Delta H^{ex}$$

$$\alpha (C_p' - C_p) = \Delta H^{ex}$$

$$\alpha C_p^{ex} = \Delta H^{ex}$$

⑥ la dénaturation débute dès que la puissance d'excis devient positive, soit 40°C sur le graphique.

l'ordonnée du graphique représente une puissance au coefficient α près.

$$dH^{ex} = C_p^{ex} dT.$$

$$\Delta H^{ex} = \int C_p^{ex} dT = \text{aire sous la courbe}$$

Validation :

H en J) OK.
C _p en J.K ⁻¹	
T en K.	

⑦ L'organisation tridimensionnelle de la protéine permet sa solubilité dans l'eau car les groupes hydrophiles sont orientés vers l'extérieur, laissant vers l'intérieur, les parties hydrophobes.

La dénaturation entraîne la perte de cette organisation.

2. Etude par osmométrie.

⑧ Le solvant n'a pas le même potentiel chimique de part et d'autre de la membrane.

$$\mu_{\text{solvant}, A} = \mu_{\text{solvant}}^{\circ}(T) + V_{m, \text{solvant}}^* (P_A - P_0)$$

$$\mu_{\text{solvant}, B} = \underbrace{\mu_{\text{solvant}}^{\circ}(T)}_{\bar{m} T} + \underbrace{V_{m, \text{solvant}}^* (P_B - P_0)}_{\bar{m} P} + \underbrace{RT \ln(x_{\text{solvant}, B})}_{\text{Terme résiduel.}}$$

$\mu_{\text{solvant}, B} < \mu_{\text{solvant}, A}$: il y a transfert de solvant de gauche à droite. (A vers B)

⑨ A l'équilibre du solvant,

$$\mu_{\text{solvant}, A} = \mu_{\text{solvant}, B}$$

$$\cancel{\mu_{\text{solvant}}^{\circ}(T)} + V_{m, \text{solvant}}^* (P_A - P_0) = \cancel{\mu_{\text{solvant}}^{\circ}(T)} + V_{m, \text{solvant}}^* (P_B - P_0) + RT \ln(x_{\text{solvant}, B})$$

$$V_{m, \text{solvant}}^* (P_B - P_A) = -RT \ln(x_{\text{solvant}, B})$$

$$= -RT \ln(1 - x_{\text{solvant}, B})$$

$$V_{m, \text{solvant}}^* \pi = RT x_{\text{solvant}, B}$$

DL ou $x_{\text{solvant}, B} \ll 1$.

$$\pi = RT \frac{x_{2B}}{V_m^* \text{ solvant}} = RT \frac{n_{2B}}{(n_{1B} + n_{2B}) V_{m,1}^*}$$

$$\approx RT \frac{n_{2B}}{n_{2B} V_{m,1}^*}$$

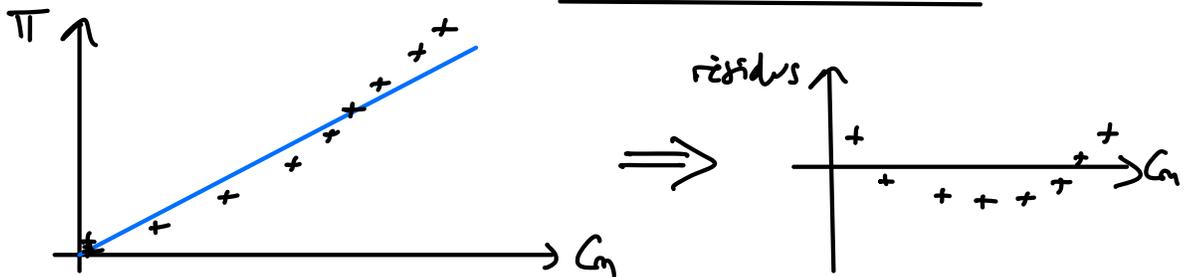
$$\approx RT \frac{n_{2B}}{V_B}$$

$$\pi = RT \frac{C_m}{M}$$

}

$$C_m = \frac{m}{V} = \frac{nM}{V}$$

10) Tracé de la figure 6 présente une courbe. Une régression linéaire fait apparaître des résidus non aléatoires.



11) Le nuage de points paraît assimilable à une droite. On peut donc identifier l'expression littérale et modèle numérique.

$$\frac{\pi}{C_m} = \frac{RT}{M} + A_2 C_m RT$$

$$100 \frac{\pi}{C_m} = 1,98 + 0,14 C_m \Rightarrow \frac{\pi}{C_m} = 1,98 \cdot 10^{-2} + 1,4 \cdot 10^{-3} C_m$$

ord. origine: $1,98 \cdot 10^{-2} \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{g}^{-1}$

soit $1,98 \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{g}^{-1}$

$1,98 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

} $1 \text{ L} = 1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$

$$M = \frac{RT}{\text{ord. orig}} = \frac{8,31 \times 298}{1,98 \cdot 10^{-3}} = \underline{125 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

* Coefficient directeur: $14 \cdot 10^{-3} \text{ kPa} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{g}^{-2}$
 $1,4 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{kg}^{-2}$

$$A_2 RT = \text{coef dir} \Rightarrow A_2 = \frac{\text{coef dir}}{RT}$$

$$A_2 = 5,7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-2} \cdot \text{mol}$$

(12) Si l'on tient compte de la non-idealité, l'expression du potentiel chimique du solvant doit faire intervenir un coefficient d'activité.

la relation établie en (9) devient après modification des potentiels chimiques standard

$$V_{m, \text{solvant}}^*(P, P_0) = V_{m, \text{solvant}}^*(P, P_0) + RT \ln(x_{1B}) + RT \ln(\gamma_1)$$

$$\frac{\pi V_{m1}^*}{RT} = -\ln(x_{1B}) - \ln(\gamma_1)$$

$$= -\ln(1 - x_{2B}) - \ln(1 - \delta)$$

$$\approx x_{2B} + \delta$$

$$\frac{\pi V_{m1}^*}{RT} \approx \frac{n_{2B}}{n_{1B}} + \delta$$

↑ en introduisant δ comme écart entre γ_1 et 1.

Proche d'idealité: $\delta \rightarrow 0$
 loin de l'idealité: $\delta \rightarrow 1$

$$\frac{\pi}{RT} = \frac{c_m}{M} + \frac{\delta}{V_{m1}^*}$$

$$\frac{\pi}{RT c_m} = \frac{1}{M} + \frac{\delta}{V_{m1}^* c_m}$$

devient $A_2 c_m$ ds le modèle proposé

$$\Rightarrow \delta = A_2 c_m^2 V_{m1}^*$$

$$\Rightarrow \sigma_1 = 1 - f = 1 - A_2 C_m^2 V_m^4$$

σ_1 dépend bien de C_m .

Validation de l'hypothèse σ_1 proche de 1 (ou $f \ll 1$)

$$A_2 C_m^2 V_m^4 \sim \underbrace{5,7 \cdot 10^{-4}}_{A_2} \times \underbrace{1^2}_{C_m^2} \times \underbrace{10 \cdot 10^{-6}}_{V_m^4}$$

\downarrow
 $C_m^2 \sim 1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$
 $\Rightarrow 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

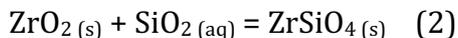
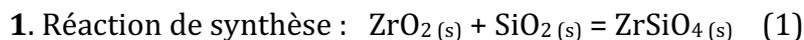
$\rightarrow V_m^4 \sim 10 \text{ km} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-1}$
 $\Rightarrow 10 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-1}$

$f \sim 10^{-8} \Rightarrow$ hypothèse valable.

Deuxième problème : Zircon

Mines PC

A. Enthalpie libre de formation du zircon



On a (1) = (2) - (3) d'où $\Delta_r G^\circ_1 = \Delta_r G^\circ_2 - \Delta_r G^\circ_3$ soit $\Delta_{\text{synt}} G^\circ(\text{ZrSiO}_4(\text{s})) = -RT \cdot \ln K_2 + RT \cdot \ln K_3$

$$\Delta_{\text{synt}} G^\circ(\text{ZrSiO}_4(\text{s})) = -RT \cdot \ln \frac{1}{a(\text{SiO}_2(\text{aq})_2)} + RT \cdot \ln \frac{1}{a(\text{SiO}_2(\text{aq})_3)}$$

puisque l'activité de chacun des solides vaut 1.

Enfinement
$$\Delta_{\text{synt}} G^\circ(\text{ZrSiO}_4(\text{s})) = RT \cdot \ln \frac{a(\text{SiO}_2(\text{aq})_2)}{a(\text{SiO}_2(\text{aq})_3)}$$

2. Calcul numérique de $\Delta_{\text{synt}} G^\circ(\text{ZrSiO}_4(\text{s}))$

$$\Delta_{\text{synt}} G^\circ(\text{ZrSiO}_4(\text{s})) = 8,3 \cdot 1073 \cdot \ln(1,0 \cdot 10^{-3} / 7,5 \cdot 10^{-3}) = -17,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Tous les composés intervenant dans la réaction (1) sont solides et ont une activité égale à 1.

On a donc $Q_r = 1$ et $RT \ln(Q_r) = 0$ d'où $\Delta_{\text{synt}} G_1 = \Delta_{\text{synt}} G^\circ_1 < 0$

La réaction (1) est déplacée dans le sens \rightarrow donc favorable à la formation du zircon.

B. Incorporation d'impuretés

3. Argument de l'exponentielle :
$$\frac{N_A E_m r_0 (r_i - r_0)^2}{RT} \equiv \frac{\text{mol}^{-1} \cdot \text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}}$$

or $\text{Pa} \equiv \text{J} \cdot \text{m}^{-3}$ donc l'argument est bien sans dimension.

4. Ces cations, en particulier l'hafnium, ont des rayons proches de celui du zirconium. Leur rayon est beaucoup plus élevé que celui de l'ion Si^{4+} . Ils vont donc se substituer plus facilement au zirconium.

Facilité :
$$\text{Hf}^{4+} > \text{U}^{4+} > \text{Th}^{4+}$$

5. Remarque : r_0 étant le rayon de l'ion Zr^{4+} , cela confirme que les ions tétravalents indiqués se substituent bien à cet ion.

Coefficient de partage :

$$D_{\text{U}^{4+}} = D_0 \exp(-2\pi N_A E_m r_0 (r_{\text{U}} - r_0)^2 / RT)$$

$$= 3000 \cdot \exp(-2 \pi \cdot 6,0 \cdot 10^{23} \cdot 2 \cdot 10^{11} \cdot 0,85 \cdot 10^{-10} (1,00 \cdot 10^{-10} - 0,85 \cdot 10^{-10})^2 / 8,3 \cdot 1203) = 705 > 1.$$

L'ion U^{4+} a donc tendance à se concentrer dans le zircon.

6. D'après la définition de D_i donnée dans l'énoncé :

$$C_{\text{zircon}}(\text{U}^{4+}) = D_{\text{U}^{4+}} \cdot C_{\text{U}^{4+}}(\text{liq}) = 705 \cdot 1 = 705 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$$

C. Amorphisation du zircon par auto-irradiation

7. Un solide amorphe est non cristallin *i.e.* qu'il ne présente aucun ordre à longue distance à l'échelle atomique.

Un exemple courant est le verre, variété amorphe de silice.

8. L'enthalpie H est définie par $H = U + PV$ où U est l'énergie interne.

D'après le premier principe $\Delta U = Q + W$. $W = -P_{\text{ext}}.dV$

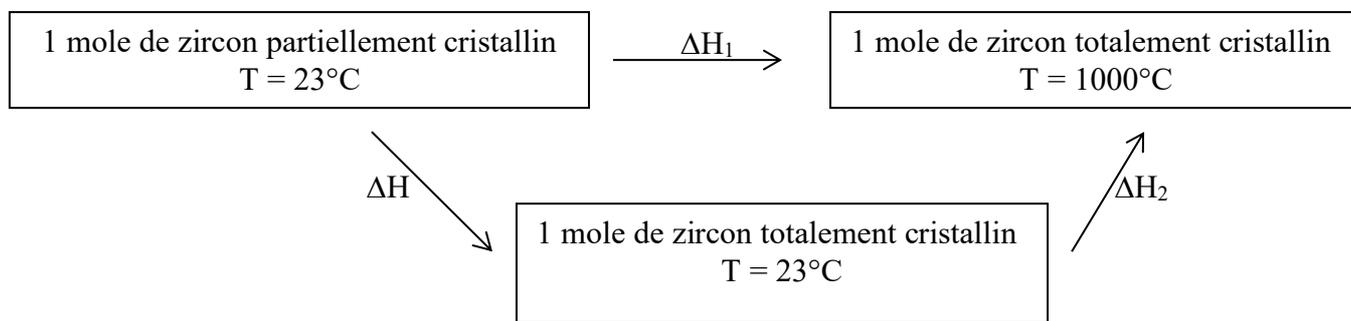
Pour une transformation monobare, il y a équilibre mécanique dans les états initial et final

$$P_0 = P_i = P_f = P_{\text{ext}} \quad W = -P_0 \cdot \Delta V$$

Alors $\Delta U = Q - P_0 \cdot \Delta V$ d'où $\Delta(U + P_0 \cdot V) = Q$.

À pression constante $\Delta H = Q$; une mesure calorimétrique correspond à une mesure de variation d'enthalpie.

9. cycle :



$$\Delta H_1 = \Delta H + \Delta H_2 \quad \Delta H_2 = C_P \cdot \Delta T$$

ΔH_2 permet de déterminer C_P (en le supposant indépendant de T).

10. Les mesures de ΔH_1 et ΔH_2 permettent de déterminer ΔH .

$$\Delta H = -x_a \cdot \Delta H_{\text{amorph}}$$

On trace la courbe $\Delta H_1 - \Delta H_2 = f(x_a)$. Il s'agit bien d'une droite passant quasiment par l'origine.

La pente est l'opposé de ΔH_{amorph} . On a $\Delta H_{\text{amorph}} = 81,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La cristallisation (inverse de l'amorphisation) est donc exothermique ($-81,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Solubilité du zirconium

11. La solubilité s est la quantité de Zr^{IV} qu'on peut dissoudre dans un litre de solvant. C'est donc la somme des concentrations des espèces contenant du Zr^{IV}

$$s = [\text{Zr}^{4+}] + [\text{Zr}(\text{OH})_5^-]$$

12. La précipitation commence quand le quotient de réaction atteint K_{s1} .

$$Q \cdot c^{\circ 5} = [\text{Zr}^{4+}][\text{OH}^-]^4 \quad K_{s1} = c^{\circ 3}[\text{Zr}^{4+}]_i \cdot K_e^4 / [\text{H}^+]^4_{\text{préc}}$$

$$\text{pH}_{\text{précipitation}} = \text{p}K_e - \frac{1}{4} \cdot \log([\text{Zr}^{4+}]_i / c^\circ) - \frac{1}{4} \cdot \text{p}K_{s1} = 2$$

$$13. s = [\text{Zr}^{4+}] + [\text{Zr}(\text{OH})_5^-] \quad K_{S2} = [\text{Zr}(\text{OH})_5^-] \cdot [\text{H}^+] / c^{\circ 2}$$

$$s = \frac{K_{S1} \cdot [\text{H}^+]^4}{K_e^4 c^{\circ 4}} + \frac{c^{\circ} K_{S2}}{[\text{H}^+]}$$

14. Redissolution : tout le Zr^{IV} est sous forme de $\text{Zr}(\text{OH})_5^-$.

Quand le dernier grain de solide disparaît, on peut encore écrire $Q_2 = K_{S2}$

soit $[\text{Zr}(\text{OH})_5^-] \cdot [\text{H}^+] / c^{\circ 2} = K_{S2}$ avec $[\text{Zr}(\text{OH})_5^-] = [\text{Zr}^{4+}]_{\text{ini}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

La redissolution est complète à $\text{pH} = 14$.

15. - si $\text{pH} \leq \text{pH}_{\text{préc}} = 2$, tout le Zr^{IV} est sous forme Zr^{4+} . $s = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- Sur l'intervalle $[\text{pH}_{\text{préc}}, \text{pH}_{\text{redi}}]$, $\text{Zr}(\text{OH})_{4(s)}$ est présent donc l'égalité $[\text{Zr}^{4+}][\text{OH}]^4 = c^{\circ 5} K_{S1}$ est vérifiée.

$$s = \frac{K_{S1} \cdot [\text{H}^+]^4}{K_e^4 c^{\circ 4}} + \frac{c^{\circ} K_{S2}}{[\text{H}^+]}$$

Le premier terme correspond à l'espèce Zr^{4+} et le second à l'espèce $\text{Zr}(\text{OH})_5^-$.

s commence par diminuer lors de la formation de $\text{Zr}(\text{OH})_4$ puis augmente quand $\text{Zr}(\text{OH})_4$ se transforme en $\text{Zr}(\text{OH})_5^-$ soluble.

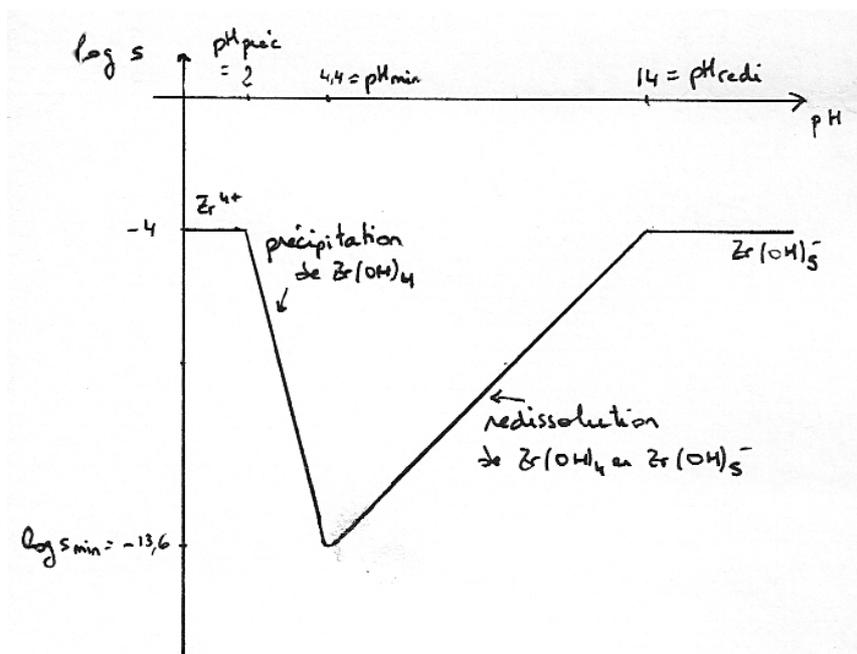
Cherchons pour quel pH ces deux termes ont la même valeur :

$$\frac{K_{S1} \cdot [\text{H}^+]^4}{K_e^4 c^{\circ 4}} = \frac{c^{\circ} K_{S2}}{[\text{H}^+]} \quad \text{soit } [\text{H}^+]^5 = c^{\circ 5} \frac{K_{S2} K_e^4}{K_{S1}} \quad \text{correspond à } \text{pH} = 4,4.$$

Récapitulatif :

- $\text{pH} \leq \text{pH}_{\text{préc}} = 2$ $s = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\log(s) = -4$
- $\text{pH}_{\text{préc}} \leq \text{pH} \leq \text{pH}_{\text{min}} - 1 = 3,4$ $\log(s) = 4\text{p}K_e - 4\text{pH} - \text{p}K_{S1} = 4 - 4\text{pH}$
- $\leq \text{pH}_{\text{min}} + 1 = 5,4 \leq \text{pH} \leq \text{pH}_{\text{redi}}$ $\log(s) = \text{pH} - \text{p}K_{S2} = \text{pH} - 18$
- $\text{pH} \geq \text{pH}_{\text{redi}}$ $\log(s) = -4$

16.



$\log(s_{\min})$ est obtenu approximativement à l'intersection des deux segments de droite.

On trouve $\log(s_{\min}) = -13,6$.

Les valeurs exactes de pH_{\min} et $(\log(s))_{\min}$ s'obtiennent en dérivant $s = f(\text{pH})$ (question 13).

On obtient $\text{pH}_{\min} = 4,5$ et $(\log(s))_{\min} = -13,4$

16. Puisque l'espèce comporte des ligands hydroxo, la première idée est de penser qu'elle existe plutôt en milieu basique.

Mais cette espèce se forme par olation à partir de $\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_6^{2+}$ majoritaire dans les solutions de $\text{Zr}(\text{OH}_2)_8^{4+}$ et peut donc se former en milieu acide ou neutre.

Le bilan est $\boxed{4 \text{Zr}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_6^{2+} \rightarrow [\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{OH}_2)_{16}]^{8+} + 8 \text{H}_2\text{O}}$

17. La réaction d'olation est favorisée en solution concentrée. En effet cela s'apparente à une agrégation favorisée par la proximité des molécules. La proportion du complexe polynucléaire est donc plus faible en solution diluée.

3^{ème} pb: Dissociation du peroxyde de baryum

A Etude à l'équilibre

1. variance: nombre de paramètres d'état à fixer pour atteindre un état d'équilibre donné.

$\nu = N - R$ où N est le nombre d'états et R le nombre de relations indépendantes entre eux.

ici $N = 2$ $P, T,$
 $R = 1$ 1 relation de Guldberg-Waage

$\Rightarrow \nu = 1.$

La donnée d'un paramètre d'état permet de définir complètement le système à l'équilibre.

2^o La relation de Guldberg-Waage s'exprime ici selon

$$K^{\circ}(T) = \frac{p_{O_2/eq} (a_{BaO})^2}{p^{\circ} (a_{BaO_2})^2} = \frac{p_{O_2/eq}}{p^{\circ}}$$

3^o D'après le tableau de l'énoncé $p_{O_2}(727^{\circ}C)_{eq} = 0,166 \text{ bar}$

La loi des G.P. fournit $n_{O_2/eq} = \frac{pV}{RT} = \frac{0,166 \cdot 10^{-5} \times 2,4 \cdot 10^{-3}}{8,31 \times 1000} = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$



initial	n_0		
équil.	$n_0 - 2\xi$	2ξ	ξ

$$n_{\text{BaO}_2(s)} = n_0 - 2\xi = \frac{m_0}{M_{\text{BaO}_2}} - 2 n_{O_2/eq} = 5,0 \cdot 10^{-2} - 9,6 \cdot 10^{-3}$$

$$n_{\text{BaO}_2(s)} = 4,04 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad n_{\text{BaO}(s)} = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

4^o On peut exprimer le quotient réactionnel juste après l'ajout de dioxygène.

$$Q = \frac{p_{O_2}}{p^{\circ}} = \frac{n_{O_2}}{p^{\circ} V}$$

$$\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q}{K^{\circ}} \right) = RT \cdot \ln \left(\frac{n_{O_2}}{n_{O_2/eq}} \right) > 0$$

Il y a évolution dans le vers indirect et consommation du dioxygène ajouté.

5. L'activité de $\text{BaO}_2(\text{s})$ n'est pas modifiée par l'ajout et vaut toujours 1.
 le quotient réactionnel n'est pas modifié et vaut toujours K° .
 Il n'y a donc aucune évolution.

6. On sait que $K^\circ = \frac{P_{\text{O}_2}/\text{ég}}{p^\circ}$

Le tableau de l'énoncé montre que $P_{\text{O}_2}/\text{ég}$ augmente avec la température.

On a donc $\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} > 0$

La relation de Van't Hoff $\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2}$ permet de

conclure que $\Delta_r H^\circ > 0$.

La réaction est endothermique

B.

7. • $P_{\text{O}_2} < P_{\text{O}_2}/\text{ég}$ $\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q}{K^\circ} \right) = RT \ln \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2}/\text{ég}} \right)$

Ici $\Delta_r G < 0$ la réaction a lieu dans le sens direct mais P_{O_2} n'augmente pas et n'atteint jamais $P_{\text{O}_2}/\text{ég}$.

Il y a donc rupture d'équilibre quand tout le $\text{BaO}_2(\text{s})$ est consommé.

les phases en présence sont alors $\text{BaO}(\text{s})$ et $\text{O}_2(\text{g})$

Calcul de ν

$N = 2$ T, P

$R = 0$

Mais il y a une contrainte sur $P = P_{\text{O}_2}$ qui est fixée.

On a un degré de liberté. T peut effectivement être choisie arbitrairement puisqu'il n'y a plus équilibre

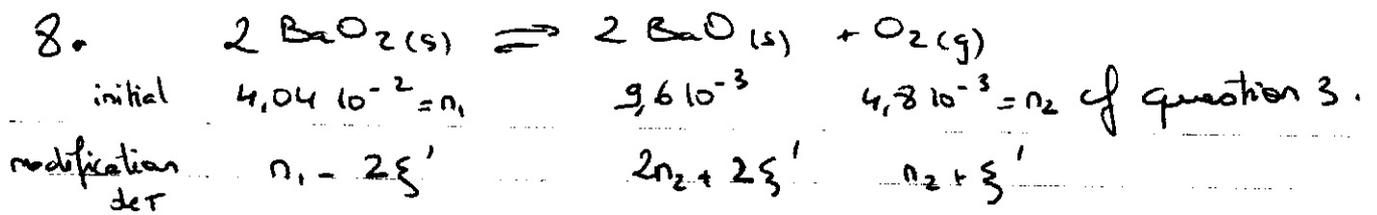
• si $P_{\text{O}_2} > P_{\text{O}_2}/\text{ég}$ on a $\Delta_r G > 0$.

la réaction a lieu dans le sens indirect mais P_{O_2} ne diminue pas.

Il y a rupture d'équilibre par disparition de $\text{BaO}(\text{s})$.

les phases présentes sont $\text{BaO}(\text{s})$ et $\text{O}_2(\text{g})$

On trouve de même qu'il y a un degré de liberté.



$T' = 927^\circ\text{C}$ le tableau de l'énoncé indique que $P(\text{O}_2)_{\text{éq}}$ vaut alors $1,245 \text{ bar}$

On aurait $n_{\text{O}_2|\text{éq}} = \frac{P(\text{O}_2)_{\text{éq}} V}{RT'} = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} = n_2 + \xi'$

$\Rightarrow \xi' = 2,52 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

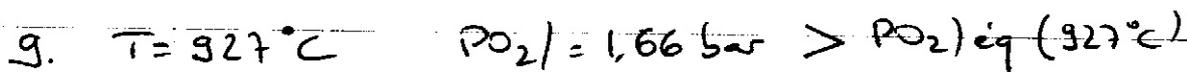
Compte-tenu de la valeur de n_1 , $n_1 - 2\xi' < 0$.

Cela correspond en fait à une rupture d'équilibre par disparition de $\text{BaO}_2(\text{s})$

Quand le système n'évolue plus:

$n_{\text{BaO}_2(\text{s})} = 0$
$n_{\text{BaO}(\text{s})} = n_0 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

x $P(\text{O}_2) = \frac{n_{\text{O}_2} RT}{V} = \frac{n_0}{2} \frac{RT}{V} = 1,04 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1,04 \text{ bar}$

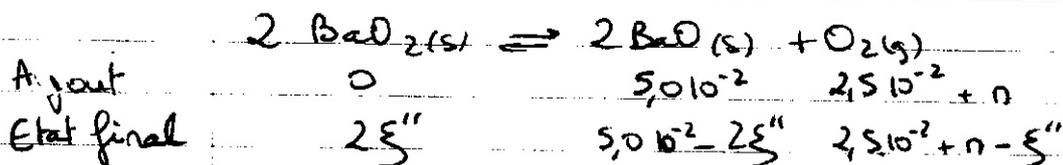


On a ajouté "trop" de dioxygène gazeux et il y a eu rupture d'équilibre par disparition de $\text{BaO}(\text{s})$

Tout le baryum est repassé sous forme de $\text{BaO}_2(\text{s})$

$n_{\text{BaO}_2(\text{s})} = n_0 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
--

La loi des GP donne $n_{\text{O}_2} = \frac{P(\text{O}_2) V}{RT} = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$



On a vu que $\xi'' = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

n correspond en fait au dioxygène restant à l'état final

$n = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

10. La partie B pourrait avoir comme titre "Ruptures d'équilibre"

PROBLÈME 4 : INTERACTION DE DEPLETION.

A. Influence de P sur le potentiel chimique du corps pur

① Hypothèses | $P = P_{ext} = dt$ $T = T_{ext} = dt$.
Pas de travail utile.

1^{er} principe : $dH = \delta Q$.

2^{em} principe : $dS = \delta S_e + \delta S_c = \frac{\delta Q}{T_{ext}} + \delta S_c = \frac{dH}{T} + \delta S_c$.

$$\Rightarrow T \delta S_c = T dS - dH = -d(H - TS) = -dG \quad \Rightarrow \quad \underline{dG = -T \delta S_c}$$

\uparrow
 T_{ext}

G décroît par toute solution spontanée d'un système fermé évoluant à T et P dtc. ($\delta S_c > 0$)

② G fonction de T, P, N

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N} dP + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, P}}_{\mu} dN.$$

$$dG = -S dT + V dP + \mu dN.$$

Potentiel chimique

$$\mu(T, P, N) = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, P}$$

$$\textcircled{3} \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_{T, N} = \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, P} \right)_{T, N} = \left(\frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N} \right)_{T, P} = \left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_{T, P} = v(T, P)$$

Th. Schwarz.

$$\mu(T, P) \Rightarrow d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T dP = v(T, P) dP$$

\uparrow
 T_{dtc}

$\bar{a} T dt$, $da = \sigma dP$
Intégration entre P et P_{ref} .

$$\mu(T, P) = \mu(T, P_{ref}) + \int_{P_{ref}}^P \sigma(T, P) dP.$$

Si $\sigma(T, P) \approx ct$ (influence P sur phase condensée négligeable)
 alors $\mu(T, P) = \mu(T, P_{ref}) + \sigma \cdot (P - P_{ref})$.

B - Potentiel chimique d'un solide non chargé

④ Pour un corps pur, une grandeur particulière peut s'exprimer de 2 façons équivalentes: $X_{pot} = \left(\frac{\partial X}{\partial N}\right)_{T, P} = \frac{X(T, P, N)}{N}$

Ainsi,
$$\mu_s^* (T, P) = \frac{G_0(T, P, N_s)}{N_s}$$
 Traduit l'extensivité de G : $G_0 = N_s \cdot \mu_s^*$.

⑤ $V_s(T, P, N_s) = N_s \cdot v_s(T, P)$ (idem extensivité du volume)

⑥ $G(T, P, N_s, N)$

$$\Rightarrow dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, N, N_s} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, N, N_s} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T, P, N_s} dN + \left(\frac{\partial G}{\partial N_s}\right)_{T, P, N} dN_s$$

$T dt$ $P dt$ $N_s dt$.

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T, P, N_s} dN. \Rightarrow \frac{dG}{dN} = \mu$$

μ pot. chim. solide.

La relation fournie devient :

$$G(T, P, N_s, N) = G(T, P, N_s, N \rightarrow \infty) + \int_{N=0}^N \mu \, dN.$$

$$G(T, P, N_s, N) = G_0(T, P, N_s) + \int_{N=0}^N \left[\mu^*(T, P) + k_B T \ln \left(\frac{N}{V_{co}} \right) \right] dN.$$

$$= G_0 + \int_{N=0}^N \mu^*(T, P) dN + k_B T \int_{N=0}^N \ln \left(\frac{N}{V_{co}} \right) dN.$$

μ^* indépendant
de N

$$= G_0 + N \cdot \mu^*(T, P) + k_B T \int_0^N \ln \left(\frac{N}{V_{co}} \right) dN$$

Intégration par parties : $u' = 1 \rightarrow u = N$

$$v = \ln \left(\frac{N}{V_{co}} \right) \rightarrow v' = \frac{1}{N}$$

$$\int_0^N \ln \left(\frac{N}{V_{co}} \right) dN = \left[N \ln \left(\frac{N}{V_{co}} \right) \right]_0^N - \int_0^N 1 dN$$

$$= N \cdot \ln \left(\frac{N}{V_{co}} \right) - N.$$

$$G(T, P, N_s, N) = G_0(T, P, N_s) + N \cdot \mu^*(T, P) + k_B T \left(N \cdot \ln \left(\frac{N}{V_{co}} \right) - N \right).$$

⑦ La relation établie ici, le potentiel chimique du solvant (réf. corps pur) est tel que :

$$\mu_s(T, P, N_s, N) = \mu_s^*(T, P) + k_B T \ln x_{\text{solvant}}$$

$$= \mu_s^*(T, P) + k_B T \ln \left(\frac{N_s}{N_s + N} \right)$$

$$= \mu_s^*(T, P) - k_B T \ln \left(1 + \frac{N}{N_s} \right)$$

$$\mu_s(T, P, N_s, N) \approx \mu_s^*(T, P) - k_B T \frac{N}{N_s}$$

$$\left. \right\} \frac{N}{N_s} \ll 1$$

⑧ Partie A : influence de la pression.

$$\mu_S^*(T, P') = \mu_S^*(T, P) + v_S(P' - P)$$

En introduisant $\pi = P - P'$

$$\mu_S^*(T, P - \pi) = \mu_S^*(T, P) + v_S(P - \pi - P)$$

$$\mu_S^*(T, P - \pi) = \mu_S^*(T, P) - v_S \pi.$$

⇒ travailler en terme à $\mu_S^*(T, P)$ revient à faire comme si l'on travaillait à une pression différente $P' = P - \pi$.

$$\text{Ici, } \mu_S(T, P, N_S, N) = \mu_S^*(T, P) - k_B T \frac{N}{N_S}.$$

$$\underbrace{\hspace{10em}}$$

$$= \mu_S^*(T, P - \pi)$$

à condition de poser $v_S \pi = k_B T \frac{N}{N_S}$.

$$\pi = k_B T \frac{N}{N_S v_S} = k_B T C$$

⑨ AN : $\pi = k_B T C$

$$= 1,38 \cdot 10^{-23} \times 300 \times \frac{1}{(120 \cdot 10^{-9})^3}$$

$$\pi = 2,4 \text{ Pa} \ll P.$$

la dissolution d'une entité de soluté dans le solvant est généralement due à une pression osmotique.

C - Interaction de déplétion

(10) Il suffit de considérer le seul volume accessible au soluté donc $V = V_s - V_{exc}$.

$$(11) \ln \left(\frac{N}{c^0 (V_s - V_{exc})} \right) = \ln \left(\frac{N}{c^0 V_s \left(1 - \frac{V_{exc}}{V_s}\right)} \right)$$

$$= \ln \left(\frac{N}{c^0 V_s} \right) - \ln \left(1 - \frac{V_{exc}}{V_s} \right)$$

$$C = \frac{N}{V_s}$$

$$\ln \left(\frac{N}{c^0 (V_s - V_{exc})} \right) = \ln \left(\frac{C}{c^0} \right) + \frac{V_{exc}}{V_s}$$

DL ordre 1
 $\frac{V_{exc}}{V_s} \ll 1$

donc $G(T, P, N_s, N) = G_0(T, P, N_s) + \mu^*(T, P) N$

$$+ k_B T N \ln \frac{C}{c^0} + k_B T \frac{N V_{exc}}{V_s}$$

$$- k_B T N$$

$$C = \frac{N}{V_s}$$

$$G(T, P, N_s, N) = G_0(T, P, N_s) + \mu^*(T, P) N + N k_B T \left(\ln \frac{C}{c^0} - 1 \right) + k_B T C V_{exc}$$

(12) $\underline{h < 2a}$: $V_{exc} = (2a + h) \Sigma$

$\underline{h > 2a}$: $V_{exc} = 4a \Sigma$

(13) Si $\underline{h > 2a}$, le volume exclu est indépendant de h donc $G_{\infty} = G(h > 2a)$.

Si $\underline{h < 2a}$, le seul terme de l'expression de G qui dépend de h est le dernier: $k_B T C V_{exc}(h)$

$$G_{\infty} = G_0 + \mu^*(T, P) N + N k_B T \left(\ln \frac{c}{c_0} - 1 \right) + k_D T c 4a \Sigma.$$

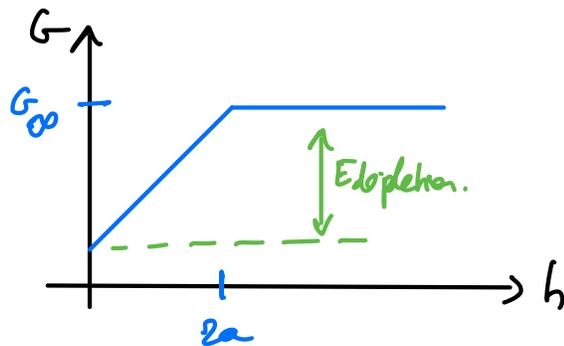
mais si $h < 2a$

$$G = G_0 + \mu^*(T, P) N + N k_B T \left(\ln \frac{c}{c_0} - 1 \right) + k_D T c (2a + h) \Sigma.$$

$$G = G_{\infty} + k_D T c (h - 2a) \Sigma.$$

(14) si $h > 2a$, G est constante ($= G_{\infty}$)

si $h < 2a$, G est une fonction croissante de h .



(on se moque de savoir si G est positif ou négatif, car seul compte le fait que G décroît).

(15) si $h_{initial} < 2a$, la décroissance de G induit que h va décroître : les plaques se rapprochent.

Du point de vue des plaques, il y a attraction.

(16) le système passe de h_1 à h_2 . (donc $h_1 > h_2$)

$$W_{fourni} = G(h_1) - G(h_2)$$

$$W_{fourni} = k_D T c (h_1 - h_2) \Sigma. > 0.$$

le système "solution" fournit \perp travail au milieu extérieur (les plaques ici) et fait avancer les plaques l'une vers l'autre.

Comme $k_D T c = \pi$, alors

$$W_{fourni} = \pi \cdot (h_1 - h_2) \Sigma.$$

↑ travail (intégré) d'éloignement permanent

(17) Si $h=0$, $G = G_{\infty} - 2k_B T c a \Sigma$.

Si $h=a$, $G = G_{\infty}$

$$E_{\text{dépense}} = G_a - G_0 = 2k_B T c a \Sigma$$

(18) $E_{\text{dépense}} = 2 \times 1,79 \cdot 10^{-23} \times 300 \times \frac{1}{(120 \cdot 10^{-9})^2} \times 60 \cdot 10^{-9} \times 1,20 \cdot 10^{-12}$

$E_{\text{dépense}} = 3,5 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

(19) D'après l'identité thermodynamique relative à G ,

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N, N_S} = - \left(\frac{\partial G_0}{\partial T} \right)_{P, N, N_S} - N \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T} \right)_{P, N, N_S} - k_B (N \ln \frac{C}{C_0} - N) - k_B c 4a \Sigma$$

En introduisant S_{∞}

$$S_{\infty} = S(h > 2a) = - \left(\frac{\partial G_0}{\partial T} \right)_{P, N, N_S} - N \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T} \right)_{P, N, N_S} - k_B (N \ln \frac{C}{C_0} - N) - k_B c 4a \Sigma$$

alors $S = S_{\infty} - k_B C (h - 2a) \Sigma$

(20) On remarque que $S - S_{\infty} = - \frac{G - G_{\infty}}{T} \Leftrightarrow \Delta S = - \frac{\Delta G}{T}$.

or $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ avec T cte.

donc $\Delta S = - \frac{\Delta G}{T} \Leftrightarrow \Delta H = 0$

la diminution de l'enthalpie libre n'est ici corrélée qu'à une augmentation d'entropie. Il n'y a aucune contribution enthalpique.