

1^{er} problème : Caractérisation d'une enzyme

1.1 Étude structurale des enzymes et protéines

Chez les êtres vivants, la majorité des fonctions biologiques repose sur l'action de protéines, macromolécules du milieu biologique. Certaines, comme les enzymes, accélèrent les transformations chimiques, alors que d'autres jouent un rôle de défense, emmagasinent ou transportent des substances, interviennent dans les communications cellulaires, permettent de produire le mouvement ou soutiennent les tissus. Les protéines sont des polymères d'acides aminés, molécules possédant un groupement amine et un groupement acide carboxylique (figure 2).

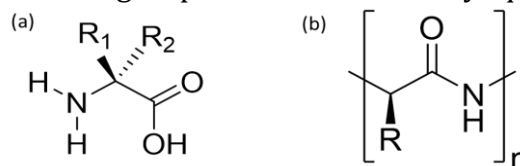


Figure 2 – (a) Structure générale d'un acide aminé, où R_1 et R_2 représentent chacun un atome d'hydrogène ou une chaîne carbonée.

(b) Schéma général d'un acide aminé impliqué dans la structure primaire d'une protéine.

Une protéine est caractérisée non seulement par sa séquence, c'est-à-dire l'ordre dans lequel ses acides aminés constitutifs sont liés, mais également par sa conformation tridimensionnelle, par exemple repliée ou dépliée.

1. Indiquer quelles interactions entre acides aminés favorisent la forme repliée d'une protéine. Préciser pour chacune l'ordre de grandeur de l'énergie d'interaction et le comparer avec l'énergie thermique à 300 K.

La plupart des protéines sont actives sous leur forme repliée, et perdent leur activité lorsqu'elles se déplient. Ce phénomène dit de dénaturation correspond à la désorganisation de la structure spatiale mais n'affecte pas la séquence.

2. À partir des interactions proposées à la question 1, justifier qu'une variation de pH puisse entraîner la dénaturation d'une protéine.

Une variation de quelques degrés Celsius suffit en général pour entraîner une dénaturation thermique. Pour déterminer précisément la température à laquelle une protéine se dénature, on utilise un calorimètre différentiel à balayage (figure 3). Un tel dispositif est composé d'une enceinte contenant deux calorimètres identiques, parfaitement isolés thermiquement. L'un contient l'échantillon à analyser, l'autre contient une référence. Les deux compartiments sont initialement à la même température, puis sont chauffés de façon à maintenir l'égalité des températures dans les deux compartiments. L'information recueillie est la différence entre les puissances thermiques à fournir aux deux compartiments afin qu'ils conservent une température identique.

La température T à un instant t durant un balayage linéaire en température s'écrit :

$$T(t) = T_0 + \alpha \cdot t$$

où α est la vitesse de balayage en température.

3. Exprimer la puissance P fournie à un système de composition constante en fonction de sa capacité calorifique C_p et de la vitesse de balayage α . On supposera que la capacité calorifique est indépendante de la température dans la petite gamme de températures balayée.

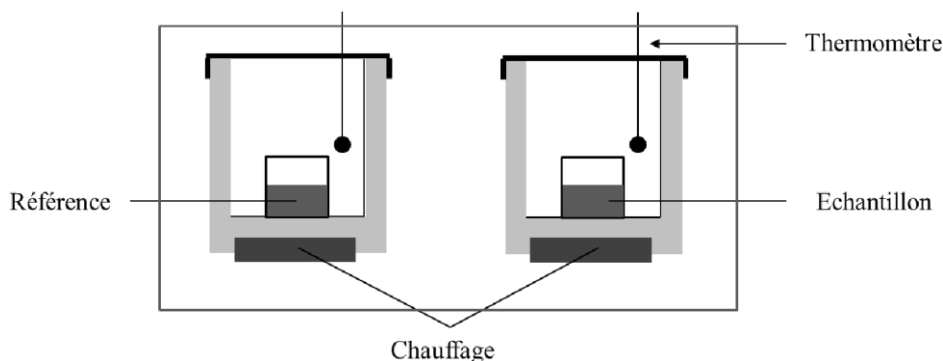


Figure 3 – Calorimètre différentiel à balayage.

Lorsqu'un processus endothermique comme la dénaturation d'une protéine a lieu au sein de l'enceinte contenant l'échantillon, il faut fournir une puissance supplémentaire P^{ex} afin d'obtenir la même variation de température que dans l'enceinte de référence. Cet excédent d'énergie peut être exprimé comme une contribution supplémentaire à la capacité calorifique, qu'on notera C_p^{ex} .

4. Justifier le caractère endothermique de la dénaturation d'une protéine.
 5. Exprimer la capacité calorifique C_p^{ex} en fonction de l'excédent de puissance électrique P^{ex} nécessaire pour égaliser les températures dans les deux compartiments.

Pour déterminer la température au-dessus de laquelle une protéine perd sa structure native, on trace un thermogramme, représentant C_p^{ex} en fonction de la température. La figure 4 présente le thermogramme de l'ubiquitine, une protéine.

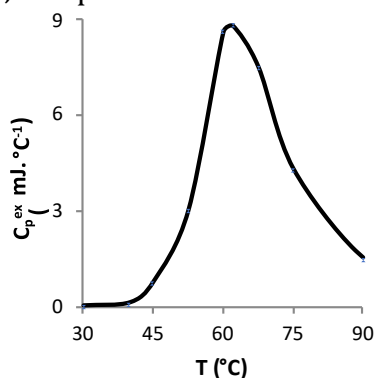


Figure 4 – Thermogramme de l'ubiquitine.

6. À l'aide du thermogramme, déterminer la température au-dessus de laquelle l'ubiquitine commence à perdre sa structure native. Comment déterminer la variation d'enthalpie associée au processus de dénaturation à partir du thermogramme ? Un argument littéral est attendu.

Très souvent la dénaturation entraîne la perte de solubilité de la protéine et donc sa précipitation. On peut alors utiliser ce phénomène pour isoler une protéine, ou séparer les protéines de plus petites molécules.

7. Expliquer comment la dénaturation pourrait entraîner la précipitation d'une protéine dans l'eau.

1.2 Étude des protéines par osmométrie

Une fois la protéine isolée, il est possible de lui faire retrouver sa forme repliée native en la replaçant dans ses conditions biologiques : elle reprend alors sa conformation initiale. Une fois renaturée, la protéine peut être mise en solution et étudiée par osmométrie, technique permettant de caractériser la masse molaire moyenne en nombre du polypeptide.

Lorsque l'on place dans un compartiment *A* un solvant pur, séparé d'un compartiment *B* contenant le même solvant ainsi qu'un soluté, par une membrane perméable *uniquement* au solvant (figure 5.a), on observe un passage spontané de solvant pur du compartiment *A* vers le compartiment *B*. C'est le phénomène d'osmose. On appelle pression osmotique la pression qui devrait être appliquée à la solution (compartiment *B*) afin d'empêcher le flux de solvant de *A* vers *B* (figure 5.b). L'osmométrie est une méthode permettant d'accéder à la masse molaire du soluté par mesure de la pression osmotique à différentes concentrations en soluté, et dans le cas de macromolécules en solution, à la masse molaire.

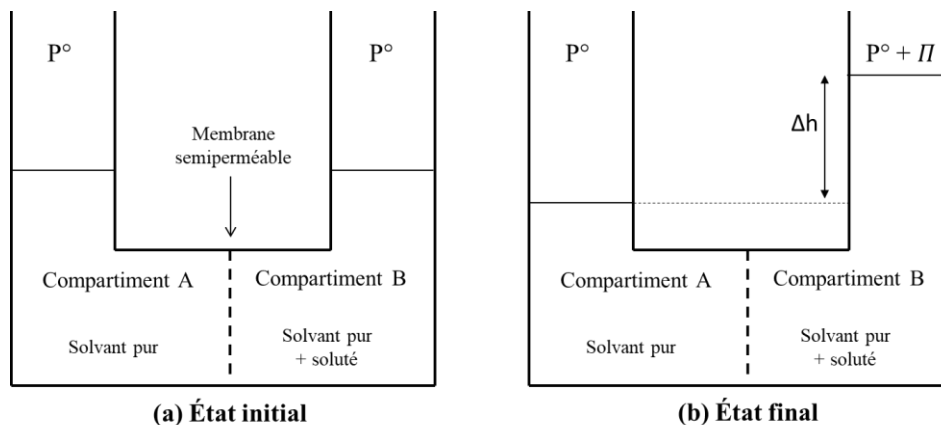


Figure 5 – (a) État initial avant passage du solvant de *A* vers *B*.
(b) État final à l'équilibre, après passage du solvant de *A* vers *B*.

Pour la suite de cette partie, la fraction molaire du solvant est notée x_1 , celle du soluté x_2 , et la pression P est égale à 1 bar. Dans un premier temps, la solution du compartiment *B* est supposée idéale.

8. Justifier qu'à l'état initial (figure 5.a), le système n'est pas à l'équilibre et que l'on observe le passage du solvant pur de *A* vers *B*.
9. Sachant que l'on travaille en conditions diluées, établir l'expression de la pression osmotique π (relation de van 't Hoff) :

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

Où M représente la masse molaire du peptide et c_m sa concentration massique.

R est la constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Afin de déterminer la masse molaire d'une enzyme, on mesure les pressions osmotiques de solutions de concentrations croissantes de cette enzyme à 298 K. Les données sont reportées dans le tableau 1 et tracées dans la figure 6.

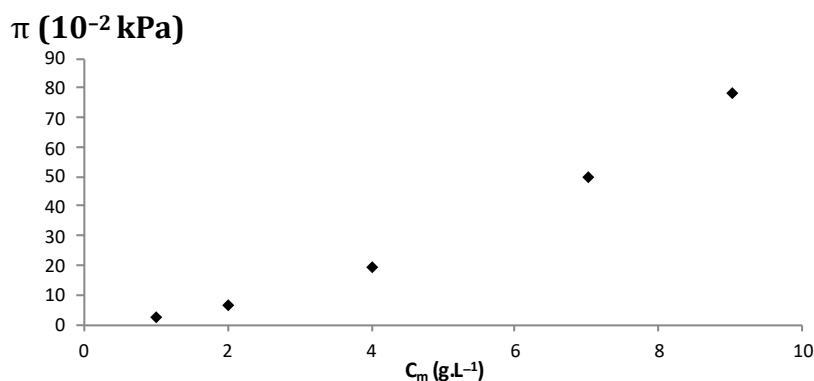


Figure 6 – Pression osmotique en fonction de la concentration massique pour des solutions d'une enzyme à 298 K.

c_m (g · L ⁻¹)	1,00	2,00	4,00	7,00	9,00
π (10 ⁻² kPa)	2,75	6,96	19,70	50,00	78,50

Tableau 1

Le graphique de la figure 6 montre que la relation 1 établie à la question 9 ne convient pas : les interactions entre le soluté et le solvant ne peuvent être négligées. On utilise donc une expression corrigée de la loi de van 't Hoff :

$$\frac{\pi}{RTc_m} = \frac{1}{M} + A_2 \cdot c_m$$

Le terme A_2 rend compte de l'écart à l'idéalité et décrit l'interaction entre le polymère et le solvant. Lorsque A_2 est positif, on qualifie le solvant de "bon solvant" : il interagit favorablement avec le polymère et le solvate. Lorsqu'il est négatif, le solvant est qualifié de "mauvais solvant". Un nouveau tracé, représenté figure 7, présente une modélisation plus satisfaisante des données.

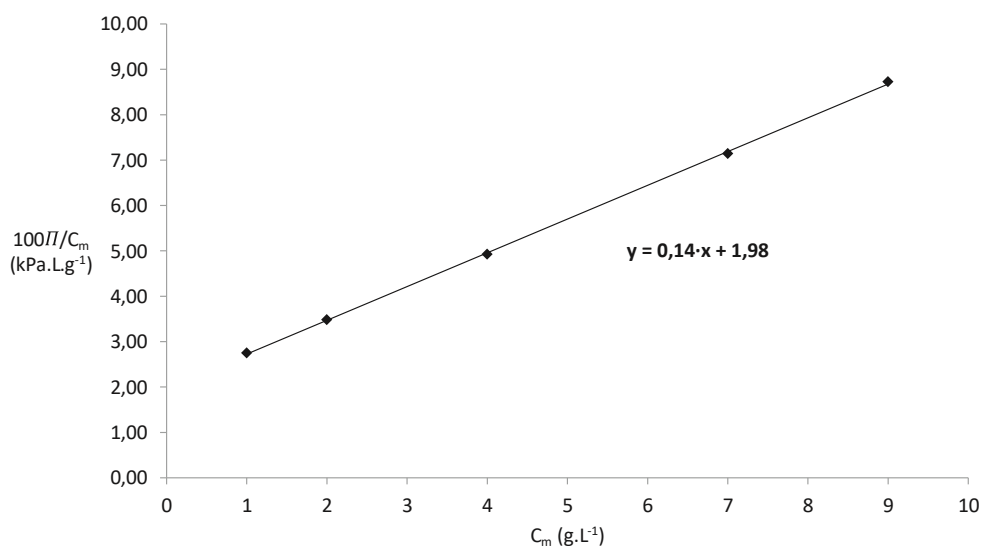


Figure 7 – Ratio entre pression osmotique et concentration massique tracé en fonction de la concentration massique.

10. Justifier que la relation de Van't Hoff ne s'applique pas à la situation étudiée.
11. Déterminer les valeurs de la masse molaire de l'enzyme et du terme A_2 .
12. Pour établir la loi de Van't Hoff corrigée et traduire la non-idéalité du mélange solvant-soluté, un coefficient d'activité, supposé proche de 1, doit être introduit dans l'expression du potentiel chimique du solvant. Retrouver l'expression du coefficient d'activité introduit. Montrer qu'il dépend de la concentration massique en enzyme. Est-il effectivement proche de 1 ?

2^{ème} problème : ZIRCON

Le zircon est un minéral commun de composition chimique nominale $ZrSiO_4$ qui cristallise le plus souvent lors de la formation des roches terrestres, à partir d'un liquide silicaté à haute température. Principal minerai de zirconium, le zircon présente quelques propriétés remarquables qui en font un minéral particulièrement utile en géologie.

A. Enthalpie libre de formation du zircon à partir des oxydes : mesure de solubilité

La mesure de l'enthalpie libre standard de formation du zircon peut se faire précisément à partir d'une mesure de sa solubilité dans l'eau à haute température (800°C) et haute pression (on négligera cependant ici l'effet de la pression sur les phases condensées). La mise en solution du zircon conduit, du fait de la solubilité très faible de l'oxyde de zirconium cristallin ($ZrO_{2(s)}$), à un précipité et à de la silice ($SiO_{2(aq)}$) comme seule espèce en solution.

NB : Les conditions physico-chimiques dans cette partie sont telles qu'une description réaliste des équilibres fait appel à « l'activité » des espèces. Il suffira de remplacer, terme pour terme, concentration par activité dans les expressions des constantes des équilibres pour répondre aux questions.

1. Écrire la réaction de synthèse du zircon à partir des deux oxydes solides simples correspondants. On numérotera (1) cette réaction.

Montrer que l'enthalpie libre standard de la réaction de synthèse du zircon à partir des oxydes solides à 800°C peut être déduite de la mesure de l'activité de $SiO_{2(aq)}$ d'une solution en équilibre avec un mélange de zircon $ZrSiO_{4(s)}$ et d'oxyde de zirconium $ZrO_{2(s)}$ (réaction numérotée (2)) et de la mesure de l'activité de $SiO_{2(aq)}$ d'une solution en équilibre avec le solide $SiO_{2(s)}$ (réaction numérotée (3)).

2. À partir des données ci-dessous, calculer à 800°C l'enthalpie libre standard de formation du zircon à partir des oxydes simples $\Delta_r G^\circ_1$.

Relier $\Delta_r G_1$ et $\Delta_r G^\circ_1$ pour la réaction de synthèse du zircon à partir des oxydes simples à cette même température.

À cette température la réaction de synthèse du zircon est-elle favorisée ?

	activité de $SiO_{2(aq)}$
équilibre avec $ZrO_{2(s)}$ et $ZrSiO_{4(s)}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
équilibre avec $SiO_{2(s)}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$

B. Incorporation d'impuretés dans les zircons naturels

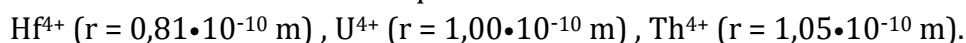
Le zircon, comme les autres minéraux naturels, est susceptible d'incorporer lors de sa cristallisation des cations en faibles concentrations qui fournissent des informations sur le milieu de croissance et l'histoire géologique du minéral. Ces cations occupent un site cristallographique de la structure hôte en se substituant à un de ses cations majeurs (Zr^{4+} ou Si^{4+} dans le cas du zircon). Leur incorporation peut être modélisée à l'aide d'un coefficient de partage D_i défini comme le rapport entre la concentration de l'élément i dans le minéral et celle dans le milieu de croissance, en considérant que le solide et le liquide sont en équilibre thermodynamique. Ces concentrations sont exprimées en mg/kg.

Pour une série d'ions de même charge, leurs coefficients de partage sont modélisés par la relation suivante :

$$D_i = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{2\pi N_A E_m r_0 \cdot (r_i - r_0)^2}{RT}\right)$$

où r_0 correspond au rayon ionique optimal du site, D_0 est le coefficient de partage maximal, E_m est le module d'Young du minéral (E_m est proportionnel à l'inverse de la compressibilité, pour le zircon on prendra $E_m = 2.10^{11}$ Pa), N_A le nombre d'Avogadro, r_i le rayon ionique du cation en trace, R la constante des gaz parfaits et T la température.

- Montrer que l'argument de l'exponentielle est bien sans dimension.
- Les cations susceptibles de s'incorporer de façon significative dans la structure du zircon sont notamment les cations tétravalents tels que :



Vont-ils se substituer plus facilement au silicium ou au zirconium ? Justifier votre réponse sans calcul. Classer les trois ions en fonction de la facilité avec laquelle ils s'incorporent au zircon.

- En considérant que $D_0 = 3000$ et $r_0 = 0,85 \cdot 10^{-10}$ m, calculer le coefficient de partage de l'uranium tétravalent à 930°C. L'uranium tétravalent aura-t-il tendance à se concentrer dans le zircon ou dans le milieu de croissance ?
- En considérant qu'un liquide silicaté naturel typique contient environ 1 mg d'uranium sous forme tétravalente par kg de liquide, quelle sera la concentration en uranium d'un zircon en équilibre avec ce liquide ?

C. Amorphisation du zircon par auto-irradiation : aspects thermodynamiques

En raison des désintégrations radioactives de l'uranium U et du thorium Th piégés dans sa structure, le zircon est soumis à une irradiation interne permanente qui est susceptible de conduire à son amorphisation. Ce processus est analogue à celui que subirait une matrice de stockage de déchets nucléaires et fait donc l'objet de nombreuses études.

La dose d'irradiation reçue par le zircon s'exprime généralement en nombre de désintégrations alpha par mg. Elle est fonction du temps et de la concentration initiale en U et Th du zircon. L'amorphisation du zircon est donc progressive et la plupart des échantillons naturels contiennent une certaine fraction de matériau amorphe. On s'intéresse ici à la variation d'enthalpie correspondant à l'amorphisation du zircon à température ambiante.

- Définir ce qu'est un solide amorphe et citer un exemple courant de solide amorphe.
- Définir l'enthalpie d'un système. Montrer qu'à pression constante, une mesure de température permet d'accéder à un transfert thermique.

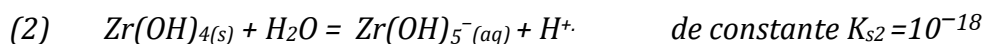
On réalise l'expérience suivante : sur quatre échantillons naturels de zircon, notés A, B, C, D, ayant été exposés à des doses variables d'irradiation, on mesure la variation d'enthalpie de l'échantillon lors de sa chute dans un calorimètre placé à 1000°C. L'échantillon est initialement à température ambiante (23 °C). L'expérience est réalisée deux fois de suite sur le même échantillon et les valeurs obtenues sont notées ΔH_1 et ΔH_2 (Tableau). La précision sur la valeur mesurée est de ± 4 kJ/mol.

Une analyse des échantillons par diffraction des rayons X après la première expérience montre qu'ils sont tous totalement cristallins.

Ech.	dose (désintégrations alpha/mg)	fraction amorphe initiale x_a (%)	ΔH_1 (kJ/mol)	ΔH_2 (kJ/mol)
A	$0,06 \times 10^{15}$	0	129,4	128,1
B	$2,1 \times 10^{15}$	40	94,1	126,2
C	4×10^{15}	65	72,6	125,6
D	$5,8 \times 10^{15}$	75	64,2	126,6

9. Construire un cycle thermodynamique permettant de représenter la transformation réalisée lors des expériences et faisant intervenir, entre autres, ΔH_1 et ΔH_2 .
Préciser la température et l'état physicochimique du zircon dans les états initial, intermédiaire(s) et final.
Quelle grandeur caractéristique du zircon permet de déterminer ΔH_2 ?
10. Montrer que cette expérience permet de déterminer la différence d'enthalpie molaire entre un zircon partiellement amorphe et un zircon cristallin à température ambiante. Calculer l'enthalpie molaire d'amorphisation (passage de l'état cristallin à l'état amorphe) du zircon à température ambiante (il est conseillé de s'aider d'un graphique).

On s'intéresse à présent à la solubilité s du zirconium en solution aqueuse à température ambiante. Nous considérons le système simplifié où les seules espèces en présence sont $Zr^{4+}_{(aq)}$, $Zr(OH)_{4(s)}$ et $Zr(OH)_{5^{-}(aq)}$ vérifiant les équations en solution :



Initialement, la solution est de concentration $[Zr^{4+}]_0 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ à $pH=0$. On augmente alors progressivement le pH par ajout de base.

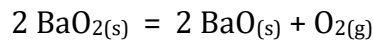
11. Définir la solubilité s du zirconium dans le système considéré.
12. Calculer le pH de début de précipitation
13. Donner l'expression de la solubilité s en fonction de $h = [H_3O^+_{aq}]$. Interpréter les différents termes.
14. Calculer le pH de redissolution complète du précipité.
15. Montrer qu'on peut simplifier l'expression de $\log(s)$ en fonction du domaine de pH considéré.
Pour chaque domaine (à préciser), donner l'expression de $\log(s) = f(pH)$.
16. Tracer $\log(s)$ en fonction du pH . On prendra une échelle de pH allant de 0 à 14. Les coordonnées des points remarquables seront indiquées, et les phénomènes associés seront brièvement décrits.
17. Dédire de la question précédente des valeurs approchées raisonnables de pH_{\min} et $(\log(s))_{\min}$, coordonnées du minimum de solubilité.

Des études ont montré que des espèces polynucléaires pouvaient exister dans le système zirconium, notamment $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$

18. À votre avis, cette espèce existe-t-elle en milieu acide ou en milieu basique ? Justifier simplement.
19. La proportion de cette espèce par rapport à toutes les espèces en solution est-elle plus grande ou plus petite lorsque le système est plus dilué ? Justifier simplement.

3^{ème} problème : dissociation du peroxyde de baryum

La dissociation du peroxyde de baryum a servi à l'obtention de dioxygène avant la mise au point de la liquéfaction de l'air. La réaction chimique correspondante est :



A. Étude à l'équilibre

1. Après avoir défini la variance d'un système, calculer sa valeur pour un système à l'équilibre contenant BaO_2 , BaO et O_2 ; commenter.
2. Écrire la relation de Guldberg-Waage à l'équilibre chimique.

Diverses expériences ont fourni les résultats suivants, pour la pression d'oxygène à l'équilibre dans un système contenant BaO_2 , BaO et O_2 :

T / °C	727	794	835	927
P / bar	0.166	0.497	0.945	1.245

Dans un récipient indilatable, vide d'air, de 2,4 L on introduit 8,45 g de $\text{BaO}_2(s)$. La température est portée à 727°C. Les gaz sont supposés parfaits.

3. Quelles sont la pression de dioxygène, en bar, et les quantités de $\text{BaO}_2(s)$ et $\text{BaO}(s)$ quand le système est à l'équilibre chimique ?

Au système précédent à l'équilibre chimique, on ajoute du dioxygène gazeux.

4. Se produit-il une évolution ? si oui, dans quel sens ?
5. Même question si l'on introduit de l'oxyde $\text{BaO}(s)$ en petite quantité.
6. La réaction est-elle endo ou exothermique ? Justifier par un argument quantitatif.

B.

7. La température est toujours de 727°C.
La pression est maintenue inférieure à la pression d'équilibre. Quelles sont les phases en présence parmi BaO_2 , BaO et O_2 ?
Quel est le nombre de degrés de liberté du système dans ces conditions ? Commenter.
Mêmes questions si la pression est maintenue supérieure à la pression d'équilibre.
8. Le système en équilibre de la question 3 est porté à 927°C. Quelles sont la pression de dioxygène, en bar, et les quantités de $\text{BaO}_2(s)$ et $\text{BaO}(s)$, en mol, au bout d'un temps suffisamment long pour que le système n'évolue plus ?
9. Dans le même récipient, à 927°C, on introduit n mol de dioxygène gazeux. La pression s'établit à 1.66 bar au bout d'un certain temps. Quelles sont alors, en mole, les quantités de $\text{BaO}_2(s)$ et $\text{BaO}(s)$? Calculer la valeur de n en mol.
10. Proposer un titre adapté pour la partie B ?

Donnée : $M(\text{Ba}) = 137,3 \text{ g.mol}^{-1}$

4^{ème} problème : Interaction de déplétion

Le système étudié dans ce problème est constitué de deux plaques parallèles plongées dans une solution contenant un polymère, qui est un ensemble de macromolécules. Ces macromolécules adoptent en solution une forme en « pelote » qui sont représentées ci-dessous sous forme de boules (voir *FIGURE 1* et *FIGURE 1*).

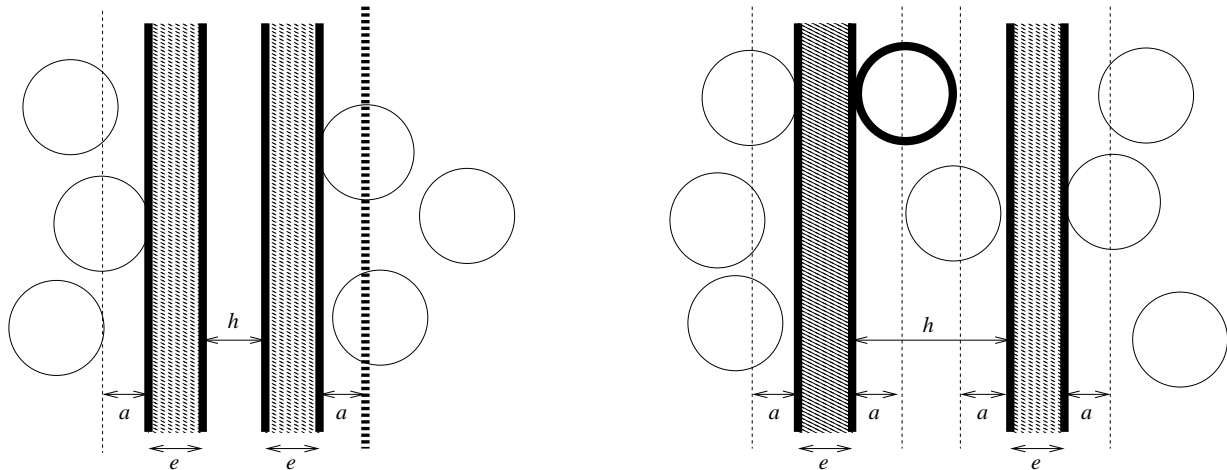


FIGURE 1 - Diagramme représentant deux plaques semi-infinies parallèles (rectangles hachurés) plongées dans une solution contenant un polymère modélisé par un ensemble de sphères de rayon a (cercles en traits pleins).

Selon la distance h entre les plaques, les sphères peuvent ou non entrer dans l'espace entre les plaques. D'autre part, une couche de fluide d'épaisseur a , délimitée par des traits en pointillés, est exclu pour les polymères.

Gauche : cas où la distance h entre les plaques est inférieure à $2a$, $h < 2a$.

Droite : cas où $h > 2a$.

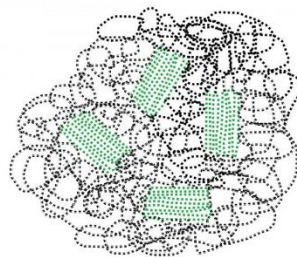


FIGURE 2 - Exemple de conformation en « pelote » adoptée par une macromolécule en solution

L'objectif de ce problème est de montrer que, pour certaines valeurs de la distance h , la solution de polymère tend à exercer une force pressante qui rapproche les plaques (et vide le milieu entre les plaques, d'où l'utilisation du mot déplétion).

Dans tout le problème, on s'intéresse à des quantités particulières (ou moléculaires) : la grandeur particulière associée à la grandeur X s'exprime en unité de $X \cdot \text{particule}^{-1}$ (ou plus simplement en unité de X).

On note k_B la constante de BOLTZMANN, telle que : $k_B = \frac{R}{N_A}$, soit $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ avec :

- $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, la constante des gaz parfaits ;
- $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, la constante d'AVOGADRO.

On pose : $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

Dans tout l'énoncé, on se placera dans les conditions ambiantes de température et pression : $P = 1 \text{ atm}$ et $T = 300 \text{ K}$.

A. Influence de la pression sur le potentiel chimique d'un corps pur

On considèrera un système thermodynamique Ω en contact avec un thermostat de température T , un barostat de pression P et contenant N particules de la même espèce chimique. L'enthalpie libre du système Ω est une fonction $G(T, P, N)$.

1. Montrer que l'enthalpie libre est la fonction thermodynamique pertinente pour l'étude d'un tel système sous P et T constantes sans travail utile.
2. Exprimer la différentielle de l'enthalpie libre $G(T, P, N)$ du système Ω . En déduire l'expression du potentiel chimique $\mu(T, P, N)$.
3. Pour un corps pur, la valeur du potentiel chimique $\mu(T, P)$ ne dépend que des variables intensives T et P . On note $v(T, P)$ le volume particulaire. Exprimer, en le justifiant, $\left(\frac{\partial \mu(T, P)}{\partial P}\right)_T$ en fonction de $v(T, P)$. En déduire la loi de dépendance du potentiel avec la pression.

B. Potentiel chimique d'un soluté non chargé

On considère maintenant un système composé de deux constituants, l'un S très majoritaire, le solvant, et l'autre très minoritaire, le soluté. On note N_S et N le nombre de particules de solvant et de soluté, respectivement. L'enthalpie libre du système Ω est telle que $G(T, P, N_S, N)$.

On appellera μ_S le potentiel chimique du solvant et μ le potentiel chimique du soluté.

L'expression du potentiel chimique $\mu(T, P, N, N_S)$ d'un soluté en solution à la température T , à la pression P et à la concentration $c = \frac{N}{V}$ où N est le nombre de particules de soluté et V le volume accessible au soluté, est : $\mu(T, P, N, N_S) = \mu^*(T, P) + k_B T \ln \frac{c}{c^\circ}$

où $\mu^*(T, P)$ est le potentiel chimique de référence d'un soluté à la température T , à la pression P et à la concentration particulaire de référence c° . On prendra dans la suite $c^\circ = 1 \text{ } \mu\text{m}^{-3}$.

On notera $G_0(T, P, N_S) = G(T, P, N_S, N = 0)$, l'enthalpie libre du système solvant pur, solvant dont le volume par particule est noté $v_S(T, P)$ à T et P donnés.

4. Relier le potentiel chimique du solvant pur $\mu_S^*(T, P)$ et $G_0(T, P, N_S)$.
5. Exprimer le volume total du solvant pur $V_S(T, P, N_S)$ en fonction de N_S et $v_S(T, P)$.

6. En supposant que lorsque l'on ajoute du soluté, la variation de volume accessible au soluté est négligeable (c'est-à-dire que l'on supposera V comme une constante), montrer que l'enthalpie libre du système s'exprime comme :

$$G(T, P, N_S, N) = G_0(T, P, N_S) + \mu^*(T, P) N + k_B T \left(N \ln \frac{N}{c^0 V} - N \right)$$

On pourra utiliser la propriété suivante de la dérivée f' d'une fonction f dérivable :

$$f(y) = f(0) + \int_0^y f'(x) dx$$

7. Dans le cas général où la totalité du volume occupé par le solvant est accessible au soluté, $V = V_S(T, P, N_S)$, déduire que le potentiel chimique du solvant, $\mu_S(T, P, N_S, N)$, en mélange idéal avec le soluté s'exprime comme :

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

8. En réexploitant les résultats de la partie A, montrer alors que le potentiel chimique du solvant en présence de soluté, $\mu_S(T, P, N_S, N)$, est égal au potentiel chimique du solvant pur, $\mu_S^*[T, P - \Pi(T, P, N_S, N)]$, avec :

$$\Pi(T, P, N_S, N) = k_B T c$$

en posant $c = \frac{N}{V(T, P, N_S)}$ la concentration en soluté. Π est appelée la pression osmotique du système. On supposera que $\Pi(T, P, N_S, N) \ll P$.

9. Calculer la valeur de la pression osmotique pour une solution de polymères de concentration $c = 1/(120 \text{ nm})^3$ à la température $T = 300 \text{ K}$.

Conclusion

Pour une solution contenant une concentration c de soluté, exprimée en nombre de particules de soluté par unité de volume, maintenue à température T et pression P , le potentiel chimique du solvant est identique au potentiel chimique du solvant pur à une pression $P - \Pi$, $\mu_S^*(P - \Pi)$, où Π est appelée pression osmotique et est égale dans la limite des fortes dilutions à :

$$\Pi(T, P, N_S, N) = k_B T c$$

C. Interaction de déplétion

Le polymère, modélisé par des sphères de rayon a (voir introduction), est considéré comme un soluté suffisamment dilué pour que les hypothèses faites dans la partie précédente restent valables. Les deux plaques ont une épaisseur respective e et une surface latérale Σ . Les dimensions transverses des plaques sont suffisamment grandes pour les considérer semi-infinies. Les macromolécules du polymère, de taille beaucoup plus grande que le solvant, ne peuvent pas pénétrer le matériau constituant les plaques de sorte qu'il y a un volume totalement exclu de polymères, ou zone de déplétion, autour de chaque plaque (voir *FIGURE 1*). On note V_{exc} ce volume. On s'intéresse ici aux conséquences de ce volume exclu.

10. Justifier à partir des résultats de la partie B, que l'enthalpie libre du système pour une position des plaques donnée est :

$$G(T, P, N_S, N, h) = G_0(T, P, N_S) + \mu^*(T, P) N + k_B T \left(N \ln \frac{N}{c^\circ [V_S(T, P, N_S) - V_{exc}(h)]} - N \right)$$

11. On suppose le volume exclu beaucoup plus faible que le volume total de la solution. Montrer que, dans cette limite, l'enthalpie libre du système peut être approximée par :

$$G(T, P, N_S, N, h) \approx G_0(T, P, N_S) + \mu^*(T, P) N + k_B T \left(N \ln \frac{c}{c^\circ} - N \right) + k_B T c V_{exc}(h)$$

12. Exprimer le volume exclu V_{exc} à partir des grandeurs géométriques du système dans les deux cas suivants : $h < 2a$ et $h > 2a$.

13. On définit G_∞ comme l'enthalpie libre du système lorsque les plaques sont « très éloignées » (dans la limite $h \rightarrow \infty$). Montrer que :

$$G(T, P, N_S, N, h) = \begin{cases} G_\infty & \text{si } h > 2a \\ G_\infty + k_B T c (h - 2a) \Sigma & \text{si } h < 2a \end{cases}$$

14. Tracer la courbe de l'enthalpie libre du système en fonction de h .

15. L'interaction entre les plaques est-elle attractive ou répulsive ? Justifier. On appelle cette interaction l'interaction de déplétion.

Lors d'une transformation réversible faisant passer l'espace inter-plaques de h_1 à h_2 , le travail fourni aux plaques par la solution s'exprime comme :

$$W_{\text{fourni}} = -W_{\text{reçu}} = G(T, P, N_S, N, h_1) - G(T, P, N_S, N, h_2)$$

16. Montrer que, dans le cas où h_1 et h_2 sont toutes deux inférieures à $2a$, ce travail s'exprime comme le travail d'une force de pression que l'on explicitera. Analyser le signe de ce travail si $h_1 > h_2$.
17. On appelle $E_{\text{déplétion}}$ la profondeur du puits de potentiel induit par l'interaction de déplétion, c'est-à-dire le travail extérieur réversible pour amener les deux plaques de $h = 0$ à $h = \infty$. Déterminer son expression. Représenter cette grandeur sur le graphique précédent.
18. Que vaut $E_{\text{déplétion}}$ pour $c = 1/(120 \text{ nm})^3$, $T = 300 \text{ K}$, $a = 60 \text{ nm}$ et $\Sigma = 1,20 \mu\text{m}^2$?
19. Déterminer l'entropie $S(T, P, N_S, N, h)$ du système en fonction de h . On notera S_∞ l'entropie du système lorsque les deux plaques sont éloignées de plus de $2a$.
20. Donner alors la relation liant $G(T, P, N_S, N, h) - G_\infty$ et $S(T, P, N_S, N, h)$. En déduire que l'interaction de déplétion décrite ici est d'origine purement entropique.

Conclusions

Un système comprenant deux plaques parallèles plongées dans une solution de polymères de concentration c et modélisés comme des sphères dures de rayon a , distantes de h , a une enthalpie libre :

$$G(T, P, h) = \begin{cases} G_\infty & \text{si } h > 2a \\ G_\infty + k_B T c (h - 2a) \Sigma & \text{si } h < 2a \end{cases}$$

où G_∞ est l'enthalpie libre du système lorsque les plaques sont éloignées. En $h = 0$ on écrira :

$$G(T, P, h = 0) = G_\infty - E_{\text{déplétion}}$$