



PROBLÈME 1 : CARACTÉRISATION D'UNE ENZYME.

(ENS 2019)

1 - Etude structurale des enzymes et protéines.

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

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

l'apptaker thermique à température ambiante ne suffit pas à rompre ces interactions, d'où la nécessité d'un chauffage pour dénaturer une protéine

- ② Une variation de pH peut modifier l'état de protonation des amines mais également des acides carboxyliques des chaînes latérales (R_1 et R_2)
 \rightarrow perturbation du système de liaisons hydrogène.

⚠ Les amines et acides carboxyliques de la représentation conventionnelle sont transformés en amide dans la structure de la protéine.

③ Par un système de capacité constante élevant à pression constante, $dH = \dot{S}Q$ en l'absence de travail utile.

Formulation en puissance $\frac{dH}{dt} = \frac{\dot{S}Q}{dt} = \dot{S}_h$.

$$\text{or } dH = C_p dT = C_p d(T_0 + \alpha t) \Rightarrow \boxed{\alpha C_p = \dot{S}_h = \dot{S}Q/dt}$$

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 ternaire $C_p \alpha = \dot{S}_h$.

→ Comportement avec enzyme dénaturée: $\dot{S}_h' = \dot{S}_h + \dot{S}_h^{ex}$

$$C_p' \frac{dT}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + \dot{S}_h^{ex}$$

$$\alpha (C_p' - C_p) = \dot{S}_h^{ex}$$

$$\boxed{\alpha C_p^{ex} = \dot{S}_h^{ex}}$$

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.

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

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

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

: il y a transfert de solvant de gauche à droite. (A vers B)

⑨ À l'équilibre du solvant,

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

$$\cancel{\mu_{\text{solvant}}^{\circ}(T)} + V_{m, \text{solvant}}^* (P_A - P_0) = \cancel{\mu_{\text{solvant}}^{\circ}(T)} + V_{m, \text{solvant}}^* (P_B - P_0) + RT \ln(x_{1B})$$

$$V_{m, \text{solvant}}^* (P_B - P_A) = -RT \ln(x_{1B})$$

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

$$V_{m, \text{solvant}}^* \pi = RT x_{2B}$$

DL ou $x_{2B} \ll 1$.

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

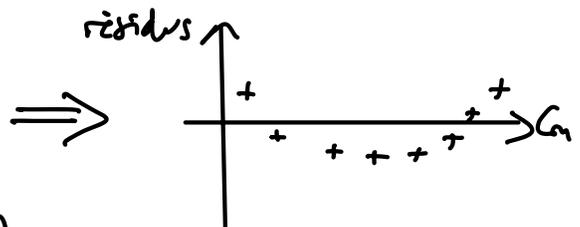
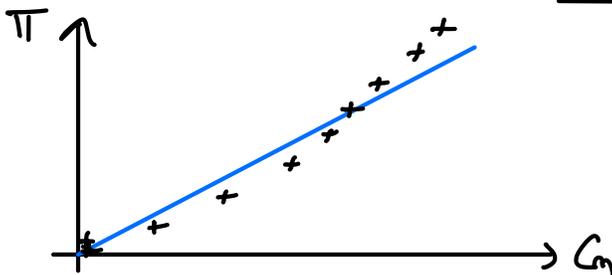
$$\approx RT \frac{n_{2B}}{n_{2B} V_{m,1}^*}$$

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

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

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

Rq Le nuage de points (figure 5) présente une courbe. Une régression linéaire fait apparaître des résidus non aléatoires.



⑩ Le nuage de points paraît assimilable à une droite. On peut donc identifier l'expression littérale et modèle numérique.

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

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

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

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

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

$$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 1 \text{ L} = 1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$$

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

$$\textcircled{*} \text{ Coefficient directeur: } 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ kPa} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{g}^{-2}$$

$$1,4 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{kg}^{-2}$$

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

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

11) 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 simplification des potentiels chimiques standard

$$V_{m, \text{solvent}}^* (P_A - P_0) = V_{m, \text{solvent}}^* (P_B - P_0) + RT \ln(x_{1B}) + RT \ln(\gamma_1)$$

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

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

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

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

↑
en introduisant δ
comme écart entre
 γ_1 et 1.

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

$$\frac{\pi}{RT} = \frac{C_m}{M} + \frac{f}{V_{m1}^*}$$

$$\frac{\pi}{RT C_m} = \frac{1}{M} + \frac{f}{V_{m1}^* C_m} \rightarrow \text{devient } A_2 C_m \text{ ds le modèle proposé}$$

$$\Rightarrow f = A_2 C_m^2 V_{m1}^*$$

$$\Rightarrow \boxed{\gamma_1 = 1 - f = 1 - A_2 C_m^2 V_{m1}^*}$$

γ_1 dépend bien de C_m .

Validation de l'hypothèse γ_1 proche de 1 (car $f \ll 1$)

$$A_2 C_m^2 V_{m1}^* \sim \underbrace{5,7 \cdot 10^{-4}}_{A_2} \times \underbrace{1^2}_{C_m^2} \times \underbrace{10 \cdot 10^{-6}}_{V_{m1}^*}$$

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

$\rightarrow V_{m1}^* \sim 10 \text{ mol.mol}^{-1} \Rightarrow 10 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

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

2 - LES SOLIDES HYDRATES

A - Généralités

$$\textcircled{12} \quad \left. \begin{array}{l} \text{qt de matière d'eau dans } (S, y H_2O) : y \quad n_y \\ \hline (S, z H_2O) : z \quad n_z \end{array} \right\} \quad \varepsilon = \frac{y n_y + z n_z}{n_y + n_z}$$

$$\text{Or } X = \frac{n_z}{n_y + n_z} \Rightarrow 1 - X = \frac{n_y}{n_y + n_z} \Rightarrow \varepsilon = (1 - X)y + Xz$$

$$\boxed{\varepsilon = y + X(z - y)}$$

1 -

$\textcircled{13}$ Considérons le cas de la coexistence de 2 hydrates avec la vapeur d'eau

x Espèces phys. chim. présentes : $S_x(s)$, $S_y(s)$ et $H_2O(g)$

x Variables intensives retenues pour définir le système : $T, P, x_{S_y}^g, x_{S_x}^g, x_{H_2O}^g$

$$\Rightarrow \boxed{X = 5}$$

x Relations indépendantes fixant ou reliant les variables intensives listées

- relation de Gibbs-Waage relative à l'équilibre chimique (eq°(1))

$$K_1^o(T) = \frac{(x_{S_x}^g) \cdot (x_{H_2O}^g)^{y-z}}{(x_{S_y}^g)} \left(\frac{P}{P^o} \right)^{y-z}$$

- dans chaque phase : $x_{H_2O}^g = 1$

Hyp Hydrates miscibles

$$x_{S_y}^g + x_{S_x}^g = 1$$

$$\Rightarrow \boxed{Y = 3}$$

$$\Rightarrow \boxed{V = 2}$$

Hyp Hydrates non miscibles.

$$x_{S_y}^g = 1 \quad \text{ou} \quad x_{S_x}^g = 1$$

$$\Rightarrow \boxed{Y = 4}$$

$$\Rightarrow \boxed{V = 1}$$

Si les solides sont miscibles, alors, le fait d'imposer au système la valeur de la température et celle de la pression (ici confondre avec la pression partielle en eau) conduit à annuler les 2 degrés de liberté du système. Tous les variables de description intensives sont alors fixées. C'est le cas des fractions molaires x_{S_1} et x_{S_2} , donc de ε . En modifiant la valeur de P_{H_2O} à T cte, la valeur de ε varie pour maintenir l'égalité entre K_1^0 et Q_{r1} .

$$K_1^0(T) = \frac{x}{1-x} \left(\frac{P}{P^0} \right)^{y-z}$$

puisque ds le cas de la miscibilité; $x_{S_1}^0$ s'identifie à x .

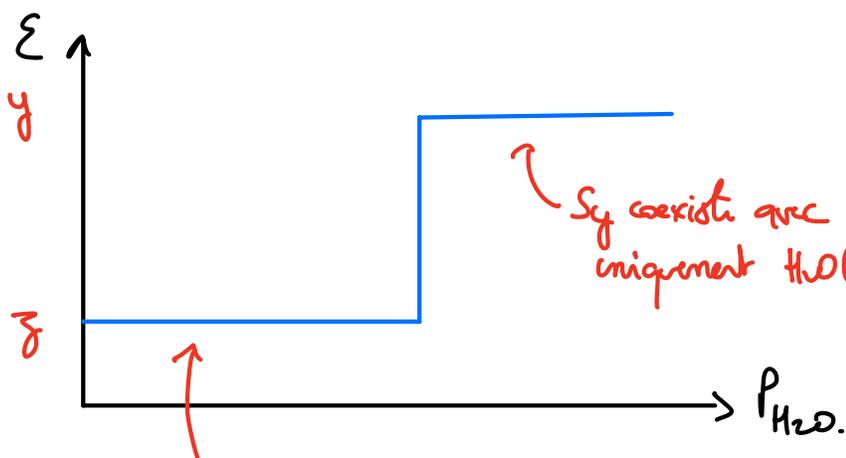
$$K_1^0(T) = \frac{\varepsilon - y}{z - \varepsilon} \left(\frac{P}{P^0} \right)^{y-z}$$

$$\varepsilon = \frac{z K_1^0(T) + y (P/P^0)^{y-z}}{K_1^0(T) + (P/P^0)^{y-z}}$$

→ situation décrite par la représentation (b).

Si les solides sont non miscibles, le fait d'imposer T et P empêche l'existence d'un équilibre chimique: l'un des deux hydrates n'existe pas.

Si S_z existe, alors $\varepsilon = z$, et si S_y existe, $\varepsilon = y$.



S_z coexiste uniquement avec $H_2O(g)$

S_y coexiste avec uniquement $H_2O(g)$.

situation décrite par la représentation (a)

B. Etude des hydrates de nitrate de calcium.

B1 - Le solide dihydraté

(14) Equation de réaction considérée



Loi de Hess: $\Delta_r H_2^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ = 119,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: endothermique.

Definition: $\Delta_r S_2^\circ = \sum_i \nu_i S_{mi}^\circ = 301,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Une évolution de ce sens direct augmente le nombre de micro-états possibles, ce qui est corrélé ici à l'augmentation de la quantité de matière en phase gaz.

(15) Par définition, $\Delta_r G_2^\circ(T) = -RT \ln(K_2^\circ(T))$

$$\ln(K_2^\circ(T)) = -\frac{\Delta_r G_2^\circ(T)}{RT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

$$\boxed{\ln(K_2^\circ(T)) = -\frac{14320}{T} + 36,26}$$

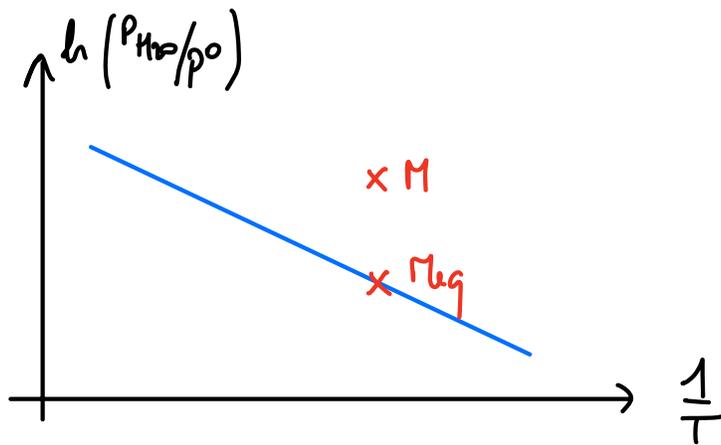
(16) À l'équilibre chimique, $K_2^\circ(T) = Q_{eq} = \left(\frac{P_{H_2O eq}}{p^\circ}\right)^2$ avec les solides non miscibles ($x_S^\circ = x_{S2}^\circ = 1$)

$$\ln(K_2^\circ(T)) = 2 \ln\left(\frac{P_{H_2O eq}}{p^\circ}\right)$$

$$\boxed{\ln\left(\frac{P_{H_2O eq}}{p^\circ}\right) = -\frac{7160}{T} + 18,13}$$

$$\ln\left(\frac{P_{H_2O eq}}{p^\circ}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

donnée décroissante de l'approximation d'Ellingham



(17) Considérons le cas où Π se trouve au-dessus de Π_{eq} .

$$"y" \geq "y_{eq}"$$

$$RT \ln(P_{H_2O}/p_0) \geq RT \ln(P_{H_2O,eq}/p_0)$$

$$2 RT \ln(P_{H_2O}/p_0) \geq 2 RT \ln(P_{H_2O,eq}/p_0) \quad \curvearrowright \times 2$$

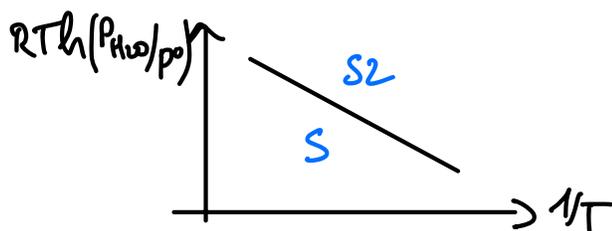
$$RT \ln(Q_r) \geq RT \ln(K^0)$$

$$\Delta_r G = -RT \ln(K^0) + RT \ln(Q_r) \geq 0$$

Une évolution du système se attend de ce sens inverse : il y a formation de S_2 . (dihydrate)

La non-miscibilité de S et S_2 amène, d'après (13), qu'en imposant T et P (ce qui se le cas lorsque l'on positionne le point Π), l'équilibre chimique se impose et seul un des solides existe, donc S_2 ici.

Le cas opposé (Π sous Π_{eq}) entraîne la situation opposée, ce qui permet d'attribuer des domaines d'existence.



13) Tableau d'avancement

	$S_2(g)$	$=$	$S(g)$	$+ 2 H_2O(g)$	n_{eq}
$\xi = 0$	n_0		n_0	0	0
ξ	$n_0 - \xi$		$n_0 + \xi$	2ξ	2ξ

Initialement, $Q_{\text{init}} = \left(\frac{P_{H_2O}}{P^0}\right)^2 = 0 < K^0 \Rightarrow$ le système évolue ds le sens direct.

La consommation de $S_2(g)$ entraîne l'existence de 2 hypothèses par un critère d'évolution :

x hyp 1 transfo. totale par consommation totale de $S_2(g)$

$$\xi_{\text{max}} = n_0 = 1.10^{-4} \text{ mol.}$$

x hyp 2 atteinte de l'équilibre chimique.

$$K_2^0(T) = Q_{\text{eq}} \Rightarrow K_2^0(T) = \left(\frac{P_{H_2O, \text{eq}}}{P^0}\right)^2$$

$$\text{or } P_{H_2O, \text{eq}} = P^0 \times \left(-\frac{7160}{T} + 18,13\right) = 2,75.10^{-3} \text{ bar.}$$

$$\text{dans ce cas, } n_{H_2O} = 2\xi_{\text{eq}} \Rightarrow \xi_{\text{eq}} = \frac{P_{H_2O, \text{eq}} V}{2RT}$$

$$\xi_{\text{eq}} = \frac{2,75.10^{-3} \times 0,100}{2 \times 8,31 \times 298} = 5,55.10^{-7} \text{ mol.}$$

Conclusion

$\xi_{\text{eq}} < \xi_{\text{max}}$: l'état final se situe à l'équilibre chimique

$$n_S = 15,55 \text{ mmol}$$

$$n_{S_2} = 4,45 \text{ mmol}$$

$$n_{H_2O} = 11,1 \text{ mmol}$$

$$P_{H_2O, \text{eq}} = 2,75.10^{-3} \text{ bar}$$

$$\Delta G_2 \text{ final} = 0$$

(19) $Q_r = \left(\frac{n_{H_2O} RT}{VP^0} \right)^2 = K_2^0$ avant la perturbation.

L'ajout isotherme de diazote à V de rien n'entraîne ni variation de K_2^0 (car T est), ni celle de Q_r (indépendant de n_{N_2}).

La perturbation ne provoque aucune évolution du système.

(20) La transformation est endothermique : l'augmentation de T entraîne une augmentation de $K_2^0(T)$ d'après la loi de Van't Hoff $\left(\frac{d \ln K_2^0}{dT} = \frac{\Delta_r H_2^0}{RT^2} \right)$

D'autre part, à V constant, une augmentation de température entraîne également une augmentation de Q_r ... ce qui crée une indétermination.

A 320 K, $\ln(K_2^0(320K)) = - \frac{14320}{320} + 36,26 = -8,49$.

$K_2^0(320K) = 2 \cdot 10^{-4}$

D'autre part, $Q_r = \left(\frac{n_{H_2O} RT}{VP^0} \right)^2 = \left(\frac{11 \cdot 10^{-3} \times 8,31 \times 320}{0,100 \times 1 \cdot 10^5} \right)^2 = 8,7 \cdot 10^{-6}$

Et y a aussi évolution de sens direct puisque $Q_r' < K_2^0$.

Tableau d'avancement

	$S_2(g)$	$=$	$S(g)$	$+ 2 H_2O(g)$	n_{gaz}
$\xi' = 0$	$n_0 - \xi$		$n_0 + \xi$	2ξ	2ξ
ξ'	$n_0 - \xi - \xi'$		$n_0 + \xi + \xi'$	$2\xi + 2\xi'$	$2\xi + 2\xi'$

Par une résolution analogue à celle de la question 18.

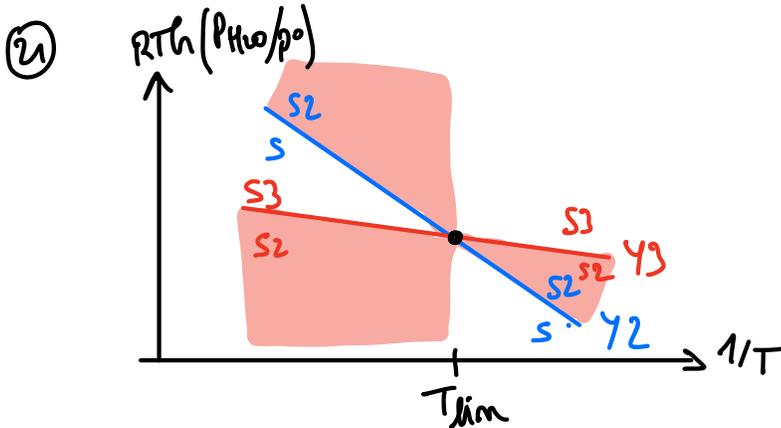
$$\gamma''_{\max} = 4,45 \text{ mmol}$$

$$\gamma''_{\text{eq}} = 21,4 \text{ mmol} \quad (\text{avec } P_{\text{H}_2\text{O eq}} = 1,47 \cdot 10^{-2} \text{ bar désormais}).$$

Cette fois-ci, l'état final correspond à la consommation complète du dihydrate. Par rapport à l'état avant perturbation dans lequel l'équilibre chimique était établi, le dihydrate n'est plus présent. La perturbation a induit une rupture d'équilibre.

L'enthalpie libre de réaction finale est nécessairement négative ce qui implique que le sens direct est stoppé avant d'atteindre l'équilibre chimique ($\Delta_r G$ ne s'annule donc pas et garde son signe initial).

B2. Prise en compte du trihydrate



Attribution des domaines selon le même principe qu'en ①7.

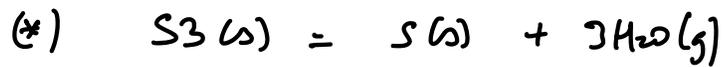
Le dihydrate présente des domaines disjoints pour $T < T_{\text{lim}}$.

Il se dissout donc en S et S3.

T_{lim} correspond à la température du point d'intersection

$$-\frac{7160}{T} + 18,13 = -\frac{6690,7}{T} + 16,70 \quad \Rightarrow \quad \underline{T_{\text{lim}} = 328 \text{ K}}$$

(22) Pour $T < T_{lim}$, seuls le trihydrate S3 et S doivent être considérés.
 L'équation de réaction modélisant l'équilibre le mettant à l'état 2 en jeu est



$$(*) = (2) + (3) \Rightarrow \Delta_r G_*^\circ = \Delta_r G_2^\circ + \Delta_r G_3^\circ$$

$$-RT \ln K_*^\circ = -RT \ln K_2^\circ - RT \ln K_3^\circ$$

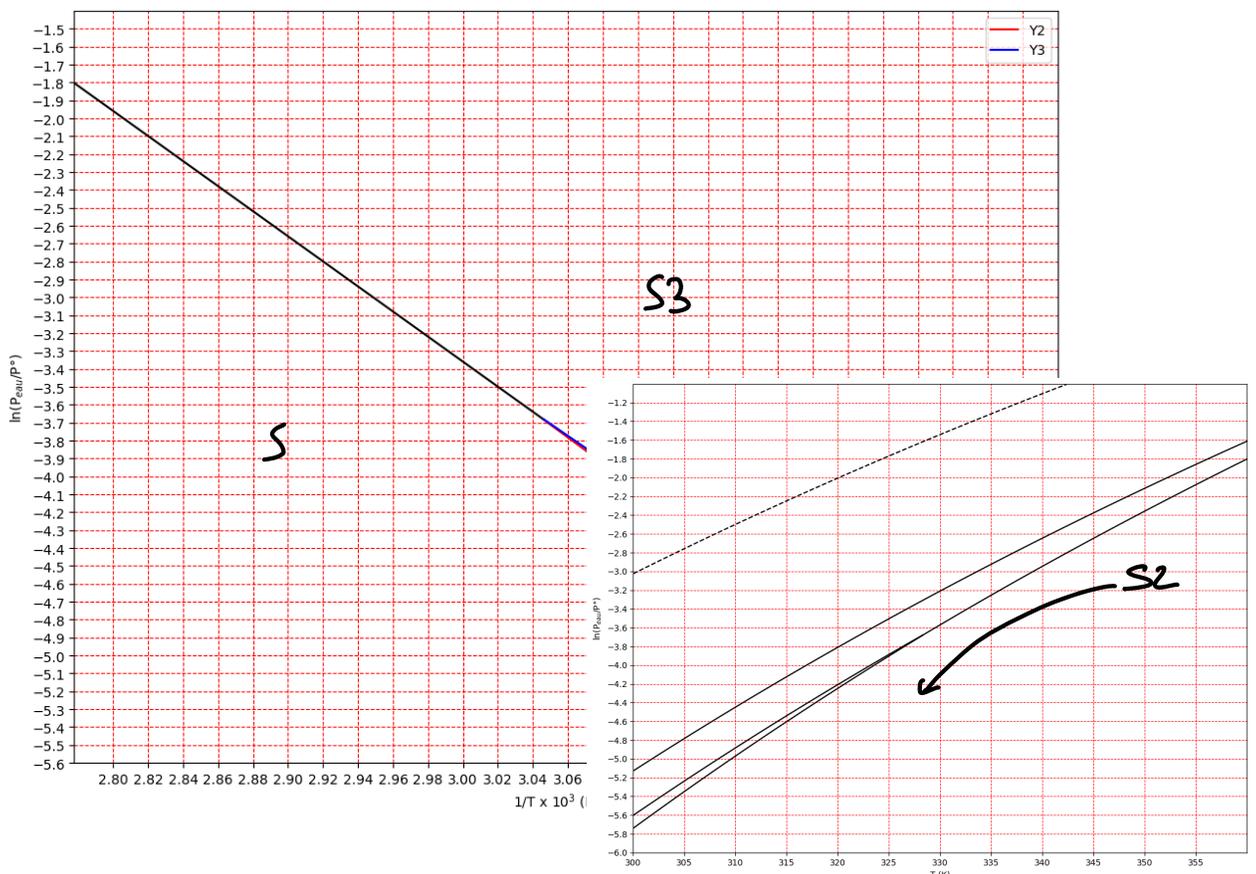
$$\ln(K_*^\circ) = \ln(K_2^\circ) + \ln(K_3^\circ)$$

$$\ln(Q_{r,eq,*}) = \left(-\frac{14320}{T} + 36,26\right) + \left(-\frac{6690,7}{T} + 16,70\right)$$

$$\ln\left(\frac{P_{H_2O,eq}}{p^\circ}\right) = -\frac{21011}{T} + 52,96$$

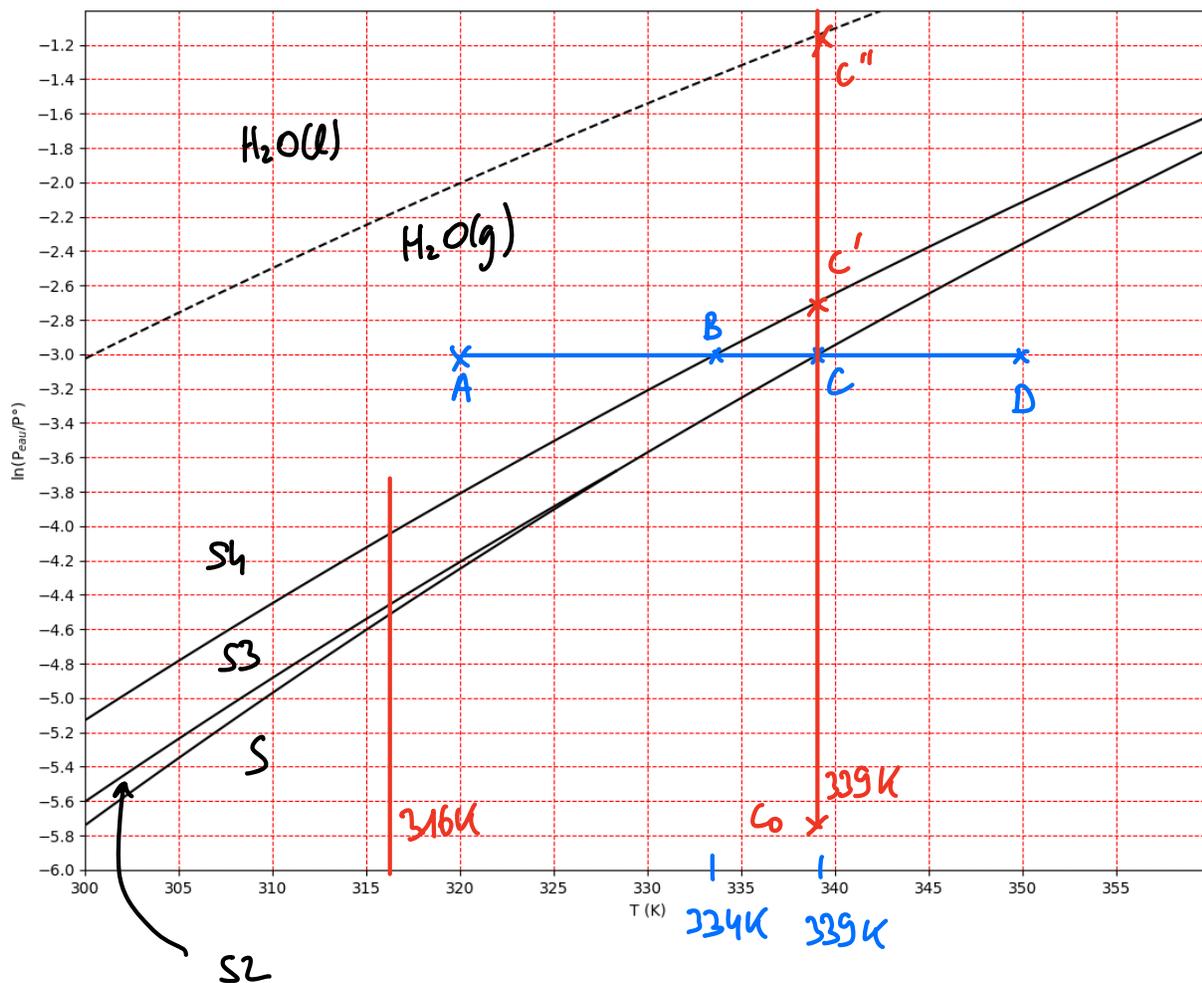
$$\ln\left(\frac{P_{H_2O,eq}}{p^\circ}\right) = -\frac{7003,6}{T} + 17,65$$

pour $T > T_{lim}$.



B3 - Diagramme complet

(23) En prêtant attention au changement d'abscisse :



B4 - Domaine de validité de l'étude

(24) Pour la réaction d'équation ci-dessus, modélisant l'équilibre liquide-vapeur :



la pression de vapeur saturante est la pression partielle de l'eau gaz en équilibre avec l'eau liquide pure $\Rightarrow x_{\text{H}_2\text{O}}^l = 1$.

La variato de K° avec T est donnée par la relation de Van't Hoff.

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{RT^2}$$

$$\Rightarrow \text{ap integration, } \ln \frac{K^\circ(T)}{K^\circ(T_{\text{ref}})} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T} \right)$$

En choisissant $T_{\text{ref}} = 373 \text{ K}$ (100°C), on a $K^\circ(T_{\text{ref}}) = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^*(T_{\text{ref}})}{P^\circ} = 1$
↳ Tous vers P° .

$$\Rightarrow \boxed{\ln \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^*}{P^\circ} \right) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{R} \left(\frac{1}{373} - \frac{1}{T} \right) = - \frac{4897,7}{T} + 10,13.}$$

L'attribut est domaine par la frontière d'équilibre de l'eau conduit à placer $\text{H}_2\text{O}(l)$ du côté des pressions partielles supérieures à la pression de vapeur saturante.

(25) L'étude est valable car menée dans le domaine où l'eau liquide est absente.

B5 - Etude 180 bar

(26) À 320 K , pour $P_{\text{eau}} = 0,05 \text{ bar}$, on a $\ln(P_{\text{eau}}/P^\circ) = -3$

Par $T \in [320; 334] \text{ K}$, la vapeur d'eau est chauffée et seul S_4 existe.

Par $T = 334 \text{ K}$, S_4 est partiellement déshydraté et le caractère

monovariant du système des 2 hydrates non miscibles impose $P_{\text{H}_2\text{O}} = \text{cte}$
 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ reste constante tant que S_4 est présent.

Par $T \in [334; 339] \text{ K}$, la vapeur d'eau est chauffée et seul S_3 existe.

Par $T = 339 \text{ K}$, S est totalement déshydraté et le caractère monovariant du système des 2 hydrates non miscibles impose $P_{\text{H}_2\text{O}} = \text{cte}$.
 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ reste constante tant que S_3 est présent.

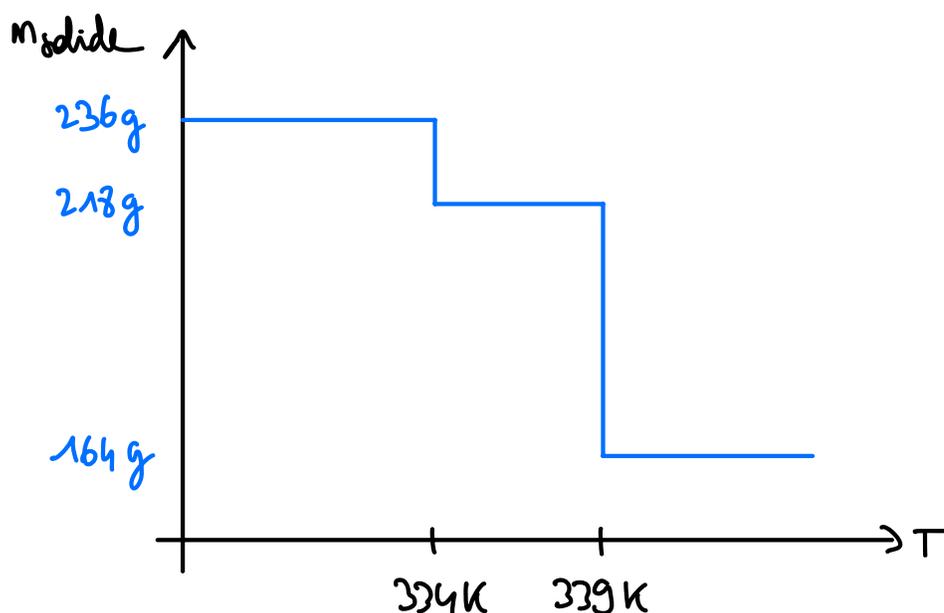
Par $T > 339 \text{ K}$, on chauffe la vapeur d'eau en présence de S , seul solide.

△ Les transformations chimiques n'ont ici lieu qu'aux températures des points d'intersection entre la droite horizontale $\ln\left(\frac{P_{\text{eau}}}{p_0}\right) = -3$ et les courbes d'équilibre (points B et C). En dehors, les constituants du système ne sont pas transformés.

(27) 1 mol de S_4 représente une masse de 236 g.

Après déshydratation en S_3 , la masse passe à $236 - 18 = 218 \text{ g}$.

Puis après déshydratation de S_3 en S , elle passe à $218 - 3 \times 18 = 164 \text{ g}$.



B6 - États isothermes

(28) Le point représentatif du système se déplace verticalement selon $T = 339\text{K}$.

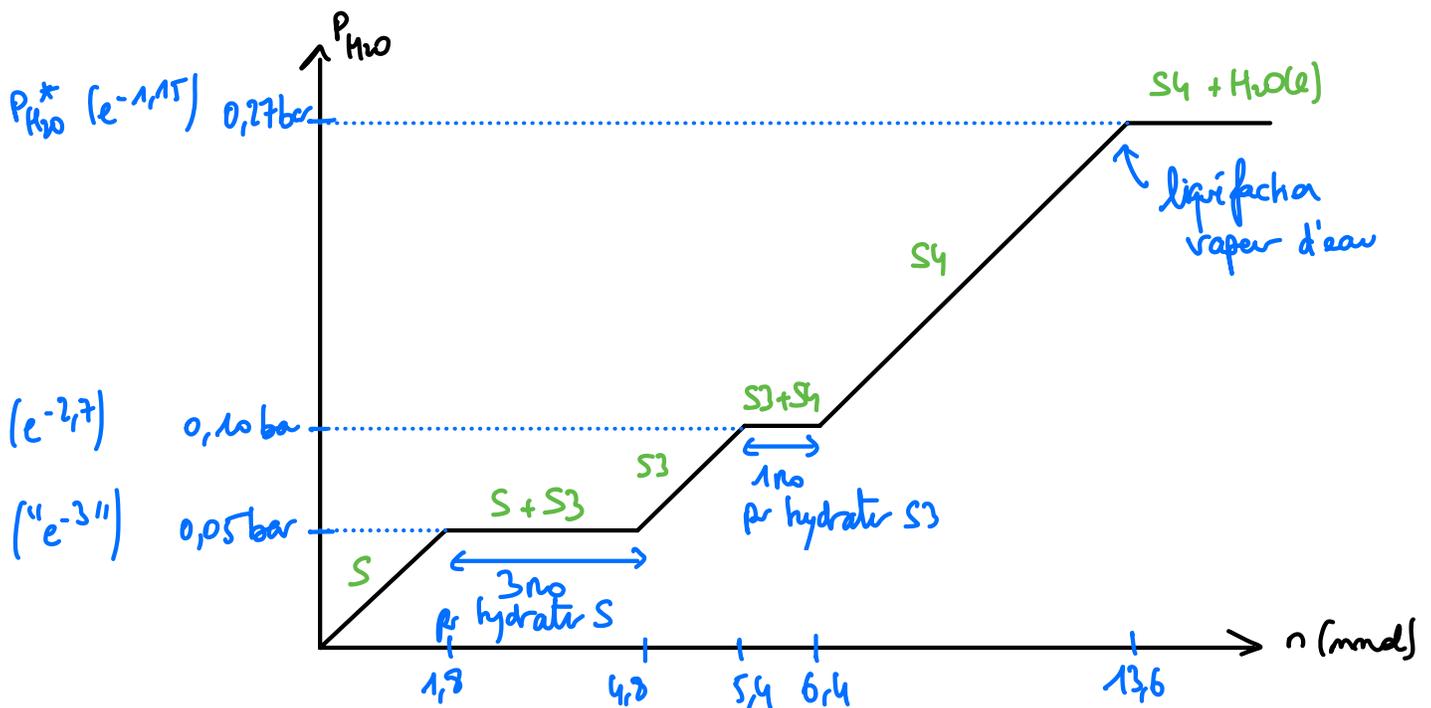
x Avant d'atteindre C, on note une accumulation d'eau et un seul solide présent : S. Comme T et V sont constants, la pression augmente linéairement avec n : $P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{nRT}{V}$

x lorsque le point C est atteint, S est hydraté en S3. La non miscibilité de S et S3 impose un caractère non variant au système constitué de vapeur d'eau et des 2 solides S et S3. Par conséquent, T étant fixée, $P_{\text{H}_2\text{O}}$ reste constante : $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,05\text{ bar}$.

L'abscisse n correspondant au changement de régime est tel que

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{nRT}{V} \text{ et } P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,05\text{ bar} \Rightarrow n = 1,8\text{ mmol.}$$

x Entre C et C', la pression augmente mais l'évolution devient affine (et non plus linéaire) puisqu'une partie de l'eau introduite a été utilisée pour hydrater S : $P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(n - 3n_0)RT}{V}$
etc...



(29) Cette fois, les 2 espèces introduites ne peuvent coexister : elles sont incompatibles puisque leurs domaines d'existence sont disjoints.

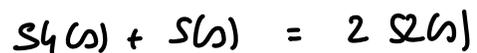
La question est de savoir quel solide existera (ou quels solides coexisteront) dans l'état final.

A priori, S est en excès par rapport à S₄ (la notion d'excès nécessite a priori de connaître les nbcs stœchiométriques, et donc la réaction, et donc le(s) solide(s) final(aux))... Faisons l'hyp que S est bien en excès. Dans ce cas, il faut choisir 1 solide pouvant coexister avec S : à cette température, seul S₂ vérifie ce critère.

S₄ se déshydrate en S₂

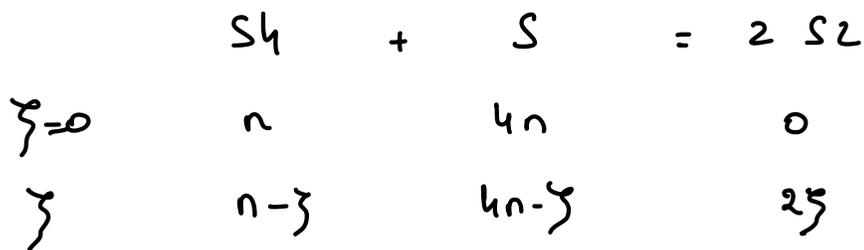


S s'hydrate en S₂



Les nbcs stœch sont 1 et 1 :
S est bien en excès.

Tableau d'avancement

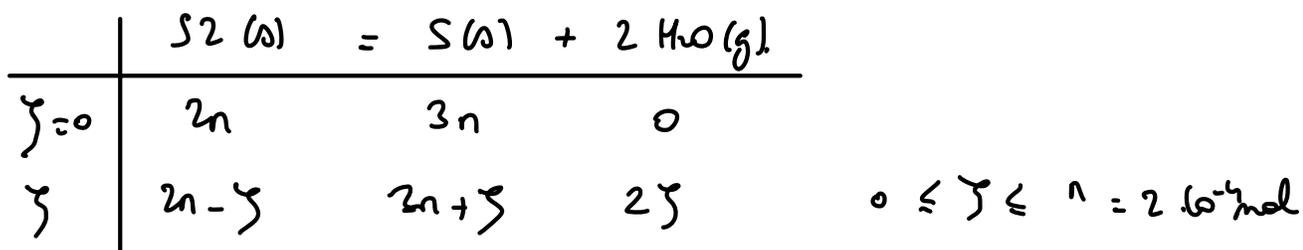


Les solides S₄ et S ne peuvent coexister ⇒ ξ = n.

Le mélange final contient 3n = 3 · 10⁻⁴ mol de S et 2n = 2 · 10⁻⁴ mol de S₂, en cohérence avec l'hypothèse de formation de S₂.

Cependant, la coexistence de S et S2 n'est possible qu'en présence de vapeur d'eau telle que $P_{\text{eau}} = P^{\circ} e^{-4,5} = 1,08 \cdot 10^{-2} \text{ bar} \dots$

Cela impose donc de considérer l'équilibre de déshydratation de S2.



$$Q_r \text{ "int" } = 0 \Rightarrow Q_r \leq K^{\circ} \Rightarrow \text{évolut° de sens direct.}$$

Système atteint équilibre chimique si $Q_r \text{ final} = K^{\circ}$

$$\left(\frac{P_{H_2O}}{P^{\circ}}\right)^2 = K^{\circ} = \left(\frac{P_{H_2O, \text{eq}}}{P^{\circ}}\right)^2$$

$$P_{H_2O} = P_{H_2O, \text{eq}}$$

$$\frac{2\xi_{\text{eq}} RT}{V} = P_{\text{eau, eq}}$$

$$\xi_{\text{eq}} = \frac{P_{\text{eau, eq}} V}{2RT} = 2,06 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

ξ_{eq} ne peut être atteint : le système évolue donc jusqu'à la consommation totale de S2 sans atteindre ξ_{eq} .

$$\Rightarrow \begin{aligned} n_S \text{ final} &= 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \\ n_{H_2O} \text{ final} &= 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \\ P_{H_2O} \text{ final} &= 1,05 \cdot 10^{-2} \text{ bar} \end{aligned}$$

le point représentant l'état final appartient bien au domaine d'existence exclusive de S ($\ln(P_{\text{eau}}/P^{\circ}) = -4,56$)

même si c'est peu lisible avec l'échelle du graphique de l'annexe 2.

PROBLÈME 3 : INTERACTION DE DEPLETION.

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

(30) 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
Tote

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

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

$$(32) \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_{T,N} = \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P} \right)_{T,N} = \left(\frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,N} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_{T,P} = v(T,P)$$

Th. Schwarz.

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

$\bar{a} T dt$, $dp = \sigma dP$
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

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

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

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

(35) $G(T, P, N_s, N)$

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

$\underbrace{\hspace{10em}}_{T \text{ etc.}} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{P \text{ etc.}} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{N_s \text{ etc.}}$

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

\leftarrow 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 : $u' = 1 \rightarrow u = N$

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

$$\begin{aligned} \int_0^N \ln \left(\frac{N}{V_{co}} \right) dN &= \left[N \ln \left(\frac{N}{V_{co}} \right) \right]_0^N - \int_0^N 1 dN \\ &= N \cdot \ln \left(\frac{N}{V_{co}} \right) - N. \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

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

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

(37) Partie A : influence de la pression.

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

En introduisant $\pi = P - P'$

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

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

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

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

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

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

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

(38)

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

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

$$\begin{aligned} (40) \quad \ln \left(\frac{N}{c^0 (V_s - V_{exc})} \right) &= \ln \left(\frac{N}{c^0 V_s \left(1 - \frac{V_{exc}}{V_s}\right)} \right) \\ &= \ln \left(\frac{N}{c^0 V_s} \right) - \ln \left(1 - \frac{V_{exc}}{V_s} \right) \\ C = \frac{N}{V_s} \quad \ln \left(\frac{N}{c^0 (V_s - V_{exc})} \right) &= \ln \left(\frac{C}{c^0} \right) + \frac{V_{exc}}{V_s} \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \text{donc } G(T, P, N_s, N) &= G_0(T, P, N_s) + \mu^*(T, P) N \\ &+ k_B T N \ln \frac{C}{c^0} + k_B T \frac{N V_{exc}}{V_s} \\ &- k_B T N \end{aligned}$$

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

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

$$\begin{aligned} (41) \quad \underline{h < 2a} &: V_{exc} = (2a + h) \Sigma \\ \underline{h > 2a} &: V_{exc} = 4a \Sigma \end{aligned}$$

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

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

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

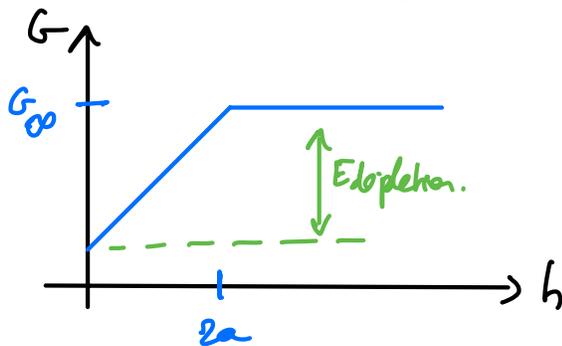
mais si $h < 2a$

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

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

(43) 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).

(44) 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.

(45) 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

$$(46) \text{ si } h=0, \quad G = G_{\infty} - 2k_B T c a \Sigma.$$

$$\text{si } h=a, \quad G = G_{\infty}$$

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

$$(47) \quad E_{\text{dépense}} = 2 \times 1,78 \cdot 10^{-23} \times 300 \times \frac{1}{(120 \cdot 10^{-9})^2} \times 60 \cdot 10^{-9} \times 1,20 \cdot 10^{-12}$$

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

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

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

En introduisant S_{∞}

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

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

(49) 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.

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

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