DNS4 – Second principe
(à chercher pour le 3 novembre)

1 – CARACTERISATION D'UNE ENZYME (ULM 2020).

1 – Etude structurale des enzymes et protéines.

(1) * Familles Amine et Acide carboxyliques peuvent intervenir dans des liaisons hydrogène.
* les entités sont localement polaires ⇒ interaction de Keesom
* la taille des enzymes les rend fortement polarisables ⇒ int. London.

LH ~ 20-40 kJ.mol^{-1}	
VdW ~ 5-15 kJ.mol^{-1}	
Agitation thermique : RT ~ 10×3.10^{2} = 3 kJ.mol^{-1}	

l'agitation 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)
⇒ perturbation du système de liaisons hydrogène.

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

(3) Par un système de <u>composition constant</u> évoluant à pression constante, $dH = \delta Q$ en l'absence de travail utile.

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

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

---

(4) La rupture de liaisons hydrogène nécessite un apport d'énergie. Le phénomène est <u>endothermique</u>.

---

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

→ Comportement normal $C_p \alpha = \mathcal{P}$

→ Comportement avec enzyme dénaturée : $\mathcal{P}' = \mathcal{P} + \mathcal{P}^{ex}$

$$C_p' \frac{dT}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + \mathcal{P}^{ex}$$

$$\alpha (C_p' - C_p) = \mathcal{P}^{ex}$$

$$\boxed{\alpha C_p^{ex} = \mathcal{P}^{ex}}$$

---

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

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

$$dH^{ex} = \varphi^{ex}\, dT.$$

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

Validation : H en J
φ en $J.K^{-1}$
T en en K. } OK.

---

(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.

$$\mu_{solvat,A} = \mu^{\circ}_{solvat}(T) + V_{m\,solvat}(P_A - P^{\circ})$$

$$\mu_{solvat,B} = \underbrace{\mu^{\circ}_{solvat}(T)}_{\bar{n}\,T} + \underbrace{V_{m\,solvat}(P_B - P^{\circ})}_{\bar{n}\,P} + \underbrace{RT\ln(x_{solvat_B})}_{\text{Terme négatif.}}$$

$\boxed{\mu_{solvat_B} < \mu_{solvat_A}}$: il y a transfert de solvant de Gauche à Droite. (A vers B)

(9) À l'équilibre du solvant,

$$\mu_{solvat_A} = \mu_{solvat_B}$$

$$\mu^\circ_{solvat}(T) + V^*_{m\,solvat}(P_A - P^\circ) = \mu^\circ_{solvat}(T) + V^*_{m\,solvat}(P_B - P^\circ) + RT\ln(x_{1B})$$

$$V^*_{m\,solvat}(P_B - P_A) = -RT\ln(x_{1B})$$

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

DL ordre 1 car $x_{2B} \ll 1$.

$$V^*_{m\,solvat}\,\Pi = RT\,x_{2B}.$$

$$\Pi = RT\,\frac{x_{2B}}{V^*_{m\,solvat}} = RT\,\frac{n_{2B}}{(n_{1B} + n_{2B})V^*_{m1}}$$

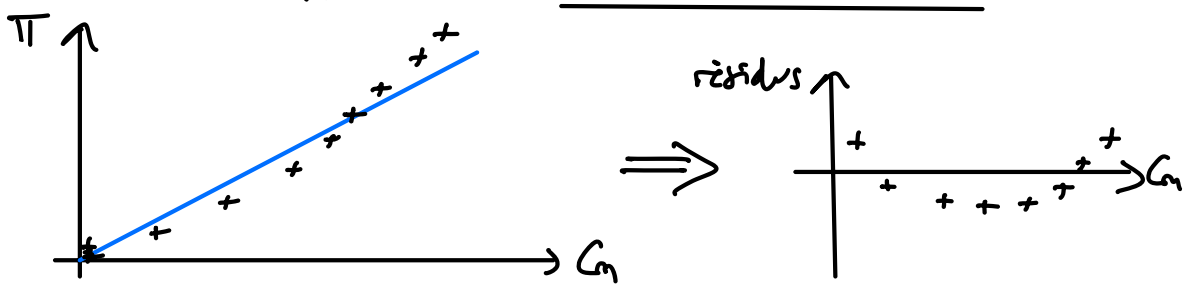
$$\simeq RT\,\frac{n_{2B}}{n_{1B}V^*_{m1}}$$

$$\simeq RT\,\frac{n_{2B}}{V_B}$$

$$\boxed{\Pi = RT\,\frac{c_m}{M}}$$

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

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



---

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

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

$$100\ \frac{\Pi}{C_m} = 1{,}98 + 0{,}14\,C_m \Rightarrow \frac{\Pi}{C_m} = 1{,}98.10^{-2} + 1{,}4.10^{-3} C_m.$$

⊛ ord. origine : $1{,}98.10^{-2}$ kPa . L . g^{-1}

soit $1{,}98$ Pa . L g^{-1}

$19{,}8\ 10^{-3}$ Pa . m^3 . g^{-1} ↓ 1 J = 1 Pa . m^3

$$M = \frac{RT}{\text{ord. orig}} = \frac{8{,}31 \times 298}{19{,}8.10^{-3}} = \underline{125\ \text{kg . mol}^{-1}}.$$

⊛ Coefficient directeur : $1{,}4.10^{-3}$ kPa . L^2 . g^{-2}

$1{,}4$ Pa . m^6 . kg^{-2}

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

$$\boxed{A_2 = 5{,}7.10^{-4}\ \text{m}^3\text{ . kg}^{-2}\text{ . mol}}$$

---

(11) Si on tient compte de la non-idéalité, 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

$$V_{m\,\text{solvant}}^{*}(P_A - P^0) = V_{m\,\text{solvant}}^{*}(P_B - P^0) + RT\ln(x_{1B}) + RT\ln(\gamma_1)$$

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

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

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

$$\frac{\Pi V_{m1}^{*}}{RT} \simeq \frac{n_{2B}}{n_{1B}} + \delta.$$

↑ en introduisant δ comme écart entre γ_1 et 1.

Proche idéalité : $\delta \to 0$

Loin de l'idéalité : $\delta \to 1$.

$$\frac{\Pi}{RT} = \frac{C_m}{M} + \frac{\delta}{V_{m1}^*}$$

$$\frac{\Pi}{RT C_m} = \frac{1}{M} + \boxed{\frac{\delta}{V_{m1}^* C_m}} \longrightarrow \text{devient } A_2 C_m \text{ du modèle proposé}$$

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

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

γ_1 dépend bien de C_m.

Validation de l'hypothèse γ_1 proche de 1 (ou $\delta \ll 1$)

$A_2 C_m^2 V_m^* \sim \underbrace{5,7.10^{-4}}_{A_2} \times \underbrace{1^2}_{C_m^2 \sim 1\ g.L^{-1} \Rightarrow 1\ kg.m^{-3}} \times \underbrace{10.10^{-6}}_{V_m^* \sim 10\ mL.mol^{-1} \Rightarrow 10.10^{-6}\ m^3.mol^{-1}}$

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

2 – Stabilité dans l'air des hydrates de chlorure de calcium

A – Étude thermodynamique d'un équilibre chimique entre deux hydrates

12. La quantité d'eau fixée dans les hydrates ($y \cdot n_y + z \cdot n_z$) permet de déduire l'expression de ε :

$$\boxed{\varepsilon = \frac{y \cdot n_y + z \cdot n_z}{n_y + n_z}}$$

---

13. On en déduit la relation entre ε et la proportion ρ_z de l'hydrate d'ordre z définie par $\rho_z = \frac{n_z}{n_y + n_z}$.

$$\varepsilon = y \cdot \frac{n_y}{n_y + n_z} + z \cdot \frac{n_z}{n_y + n_z} = y \cdot \rho_y + z \cdot \rho_z = y \cdot (1 - \rho_z) + z \cdot \rho_z$$

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

---

14. Inventaire des espèces physico-chimiques présentes : $CaCl_2$,yH_2O(s), $CaCl_2$,zH_2O(s) et H_2O(g).

La description de l'état intensif du système est possible en mobilisant cinq variables intensives :
T, P, x_{CaCl_2,yH_2O}, x_{CaCl_2,zH_2O} et $x^g_{H_2O}$.

L'équilibre chimique est supposé établi, ce qui entraîne la vérification d'une relation de Guldberg-Waage :

$$K^o(T) = \frac{x_{CaCl_2,zH_2O}}{x_{CaCl_2,yH_2O}} \left(P_{H_2O}/P^o\right)^{y-z}$$

Dans chaque phase, la somme des fractions molaires est égale à 1. Cependant le nombre de phases dépend de la miscibilité totale ou nulle.

- **Si les deux hydrates sont miscibles** : il y a une phase gaz et une phase solide, donc deux relations de fermeture de phase : $x^g_{H_2O} = 1$ et $x_{CaCl_2,yH_2O} + x_{CaCl_2,zH_2O} = 1$.

- **Si les deux hydrates sont non miscibles** : il y a une phase gaz et deux phases solides pures, donc trois relations de fermeture de phase : $x^g_{H_2O} = 1$, $x_{CaCl_2,yH_2O} = 1$ et $x_{CaCl_2,zH_2O} = 1$.

Ainsi, dans le cas de la miscibilité totale, la variance vaut $5 - 3 = 2$. La fixation de la température par l'expérimentateur laisse un degré de liberté au système. Ainsi, une infinité de valeurs de pression peuvent correspondre à la situation d'équilibre chimique. La courbe (b) décrit cette situation.

En revanche, dans le cas de la miscibilité nulle, la variance vaut $5 - 4 = 1$. La fixation de la température par l'expérimentateur supprime tout degré de liberté pour le système. Dès lors, la pression d'équilibre est unique et sa valeur dépend de la température. Toute tentative de fixation de la pression par l'expérimentateur entraîne une impossibilité que l'équilibre s'établisse : une des phases solides n'existe alors pas. La courbe (a) décrit cette situation. À gauche, seul l'hydrate de degré d'hydratation inférieur existe, alors qu'à droite, seul l'hydrate de degré d'hydratation supérieur existe.

B – Formation du dihydrate

15. À partir des données thermodynamiques, en utilisant la loi de Hess pour le calcul de l'enthalpie standard de réaction et la définition d'une grandeur standard de réaction pour celui de l'entropie standard de réaction, il vient que la réaction est endothermique ($\Delta_r H^o > 0$: elle prélève un transfert thermique au milieu extérieur) et elle contribue à augmenter le nombre de micro-états possibles ($\Delta_r S^o > 0$) losqu'elle se réalise dans le sens direct d'écriture de la réaction.

$$\Delta_r H^o(298\ K) = 2\,\Delta_f H^o(H_2O, g) + \Delta_f H^o(CaCl_2, s) - \Delta_f H^o(CaCl_2, 2H_2O, s)$$
$$\Delta_r H^o(298\ K) = 2 \times -242 - 795 + 1{,}40 \times 10^3 = 121\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r S^o(298\ K) = 2S_m^o(H_2O, g) + S_m^o(CaCl_2, s) - S_m^o(CaCl_2, 2H_2O, s)$$
$$\Delta_r S^o(298\ K) = 2 \times 189 + 108 - 195 = 291\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

---

16. Par définition de la constante d'équilibre : $\Delta_r G^o(T) = -RT \cdot ln\left(K^o(T)\right)$

Dans l'approximation d'Ellingham, l'expression $\Delta_r G^o(T) = \Delta_r H^o(T) - T \cdot \Delta_r S^o(T)$ peut s'écrire : $\Delta_r G^o(T) = \Delta_r H^o(298K) - T \cdot \Delta_r S^o(298K)$, il vient :

$$ln(K^o(T)) = \frac{\Delta_r S^o(298K)}{R} - \frac{\Delta_r H^o(298K)}{R} \times \frac{1}{T}$$
$$\boxed{ln(K^o(T)) = 35{,}02 - \frac{14{,}56 \times 10^3}{T}}$$

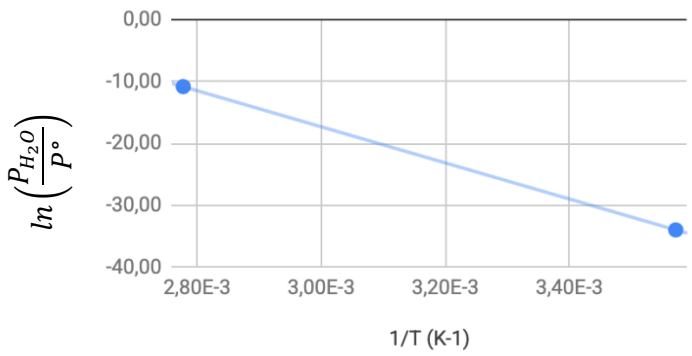
---

17. À l'équilibre chimique, la relation de Guldberg-Waage s'écrit dans le cas de la réaction d'équation (R_2), en considérant les deux solides non miscibles (chacun forme une phase condensée pure, l'activité du constituant y étant alors unitaire) :

$$K^o(T) = Q_{r,eq} = \left(\frac{P_{H_2O,eq}}{P^\circ}\right)^2$$

D'après **10.**, $ln(K^o(T)) = 2 \times ln\left(\frac{P_{H_2O,eq}}{P^\circ}\right)$, donc $ln\left(\frac{P_{H_2O,eq}}{P^\circ}\right) = 17{,}51 - \frac{7280}{T}$

Valeurs : à 280 K, $ln\left(\frac{P_{H_2O,eq}}{P^\circ}\right) = -8{,}49$ et à 360 K, $ln\left(\frac{P_{H_2O,eq}}{P^\circ}\right) = -2{,}71$



18. Sur le plan macroscopique, dans une description thermodynamique, un système est dit à l'équilibre chimique lorsque l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ est nulle.

Sur le plan microscopique, dans une description cinétique, le système est à l'équilibre chimique si la non-évolution des grandeurs intensives de description, notamment celles de composition, est due à la compensation des effets d'une réaction dans le sens direct et d'une réaction dans le sens inverse. Cette situation est à différencier du système en repos chimique, qui bien qu'hors-équilibre, n'évolue plus par manque d'une espèce chimique réactive. C'est typiquement la situation rencontrée lors des transformations totales.

Un équilibre chimique suppose donc, en plus de l'équilibre mécanique et thermique avec le milieu extérieur, la coexistence de toutes les espèces chimiques apparaissant dans l'équation de réaction.

---

19. L'ordonnée du point M (hors équilibre) est $y = ln\left(\frac{P_{H_2O}}{P^\circ}\right)$, celle du point M_{eq} $y_{eq} = ln\left(\frac{P_{H_2O,eq}}{P^\circ}\right)$. La distance entre ces deux points, situés sur une même verticale puisqu'associés à la même température, s'écrit :

$$y - y_{eq} = ln\left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O,eq}}\right) = \frac{1}{2} ln\left(\frac{Q_r}{K^\circ}\right) = \frac{1}{2}\Delta_r G$$

Le signe de la différence d'ordonnée entre les points M et M_{eq} est celui de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$.

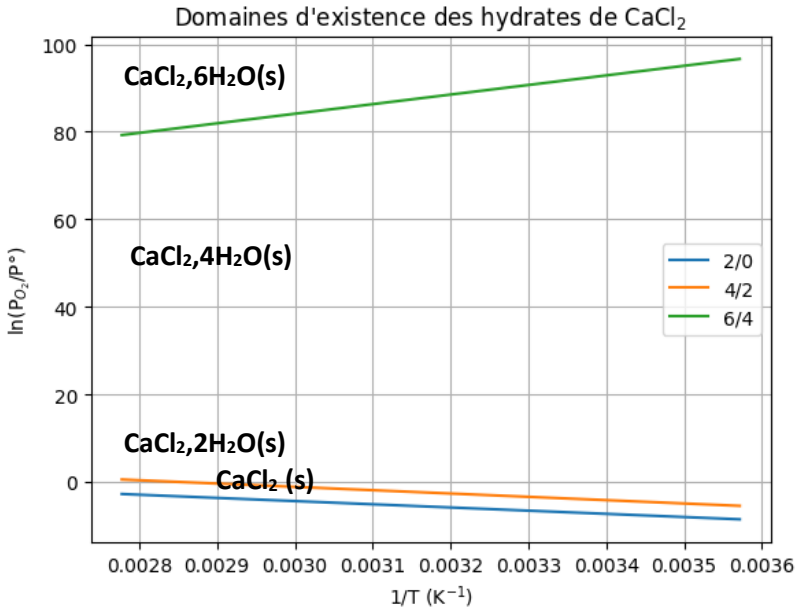
- **Si le point M est au-dessus de la droite**, $y - y_{eq} > 0$ donc $\Delta_r G > 0$: le système évolue dans le sens inverse. Or, comme le système est monovariant, la fixation de la température empêche l'établissement de l'équilibre chimique (voir **8.**) : le système évolue donc jusqu'à disparition de l'espèce anhydre, et seule existe le dihydrate.
- De manière symétrique, **si le point M est au-dessous de la droite**, $y - y_{eq} < 0$ donc $\Delta_r G < 0$: le système évolue dans le sens direct jusqu'à disparition du dihydrate, et seule existe l'espèce anhydre.

Les deux domaines sont bien des domaines d'existence puisque lorsque le point représentatif du système passe d'un demi-espace à l'autre, le solide initialement présent est intégralement transformé. Dans l'état final d'évolution, il n'existe plus. Il n'existe donc que tant que le point représentatif du système est à l'intérieur du domaine d'existence (ou sur la frontière du domaine).

On note enfin que l'attribution du domaine supérieur à l'hydrate paraît cohérente : à mesure que l'air est humide, la forme la plus stable est hydratée.

C – Intervention des hydrates d'ordres supérieurs

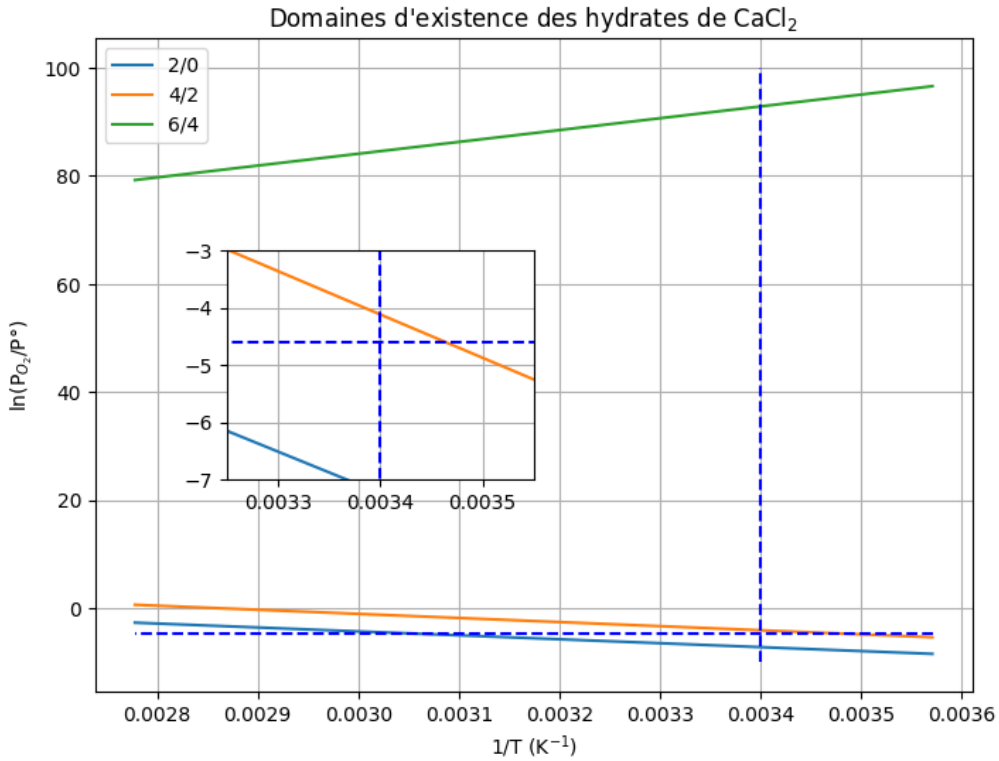
20. En complétant le graphique précédent avec les deux nouvelles frontières, le plan est divisé en 4 zones. L'attribution des domaines au-dessus et en dessous de la frontière à l'un des hydrates du couple s'effectue selon le raisonnement développé en **13**. En l'absence de croisement entre les droites, chaque hydrate dispose d'un domaine d'existence propre.



21. Dans une salle de classe, la température typique est de l'ordre de 20 °C, soit 293 K. Si la pression totale de l'air est de l'ordre du bar, la pression partielle de l'eau est de l'ordre de 10 mbar (hygrométrie typique à 50 % et pression de vapeur saturante à 20 mbar). Le point représentatif de l'état du système a pour coordonnées :

$$1/T = 0{,}0034\ K^{-1} \quad ; \quad \ln(P_{O2}/P°) = -4{,}6$$

Le dihydrate est l'espèce chimique thermodynamiquement stable dans les conditions de température et de pression régnant dans une classe. On note que si la pression partielle en eau augmente, le tétrahydrate peut devenir l'espèce chimique thermodynamiquement stable.



22. La prévision précédente est obtenue par un raisonnement thermodynamique. La formation du chlorure de calcium anhydre à partir du dihydrate est possible par chauffage (le point représentatif du système se déplace vers la gauche sur une horizontale à pression partielle en eau fixée).

Si l'espèce anhydre est conservée à l'abri de l'air ambiant, elle peut être l'espèce la plus stable au sein de son flacon de conservation. Cependant, placée dans l'air, l'espèce se réhydrate. Elle est par conséquent commercialisable dans un flacon sans air. En pratique, sa réhydratation est lente ce qui rend la commercialisation possible, y compris dans un flacon « normal ». Sa conservation nécessite cependant de ne pas laisser le flacon ouvert en dehors des moments de prélèvement de matière.

Au laboratoire de chimie organique, le chlorure de calcium anhydre peut être utilisé pour sécher des liquides organiques, en particulier après des étapes d'extraction ou de lavage utilisant une ampoule à décanter dans laquelle le liquide organique a été mis au contact d'eau.

Le chlorure de calcium est un déshydratant bon marché mais il agit lentement. On lui préfère souvent le sulfate de magnésium anhydre qui agit rapidement, sauf lorsque celui-ci adsorbe trop fortement l'espèce chimique produite lors de la synthèse, ce qui diminuerait drastiquement le rendement.

3 - Interaction de Depletion (ULM 2016).

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

(27) Hypothèse | $P = P_{ext} = cte$ $\quad T = T_{ext} = cte$.
Pas de travail utile.

1er principe : $dH = \delta Q$.

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

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

(H cte)

> G décroît pour toute évolution spontanée d'un système fermé évoluant à T et P cte. ($\delta S_c > 0$)

---

(24) G fonction de T, P, N

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

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN.$$

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

---

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

Th. Schwarz.

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

à T dte , $d\mu = v\,dP$

Intégration entre P et P_{ref}.

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

Si $v(T,P) \simeq$ cte (influence P sur phase condensée négligée)

alors $\mu(T,P) = \mu(T,P_{ref}) + v.(P-P_{ref})$.

B - Potentiel chimique d'un soluté non chargé

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

Ainsi, $\boxed{\mu_S^*(T,P) = \frac{G_0(T,P,N_S)}{N_S}}$ Traduit l'extensivité de G : $G_0 = N_S.\mu_S^*$.

---

(27) $V_S(T,P,N_S) = N_S.v_S(T,P)$ (idem extensivité du volume)

---

(28) $G(T,P,N_S,N)$

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

T cte, P cte, N_S cte.

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

↑ pot. chim soluté.

La relation fournie devient :

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

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

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

μ^* indépendant de N

$$= G_0 + N.\mu^*(T,P) + k_B T \int_0^N \ln\left(\frac{N}{Vc^0}\right) dN$$

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

$v = \ln\left(\frac{N}{Vc^0}\right) \longrightarrow v' = \frac{1}{N}$

$$\int_0^N \ln\left(\frac{N}{c^0 V}\right) dN = \left[N \ln\left(\frac{N}{Vc^0}\right)\right]_0^N - \int_0^N dN$$

$$= N.\ln\left(\frac{N}{Vc^0}\right) - N.$$

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

---

(29) La solution étant idéale, le potentiel chimique du solvant (référence corps pur) est tel que :

$$\mu_S(T,P,N_S,N) = \mu_S^*(T,P) + k_B T \ln x_{solvant}$$

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

$$= \mu_S^*(T,P) - k_B T \ln\left(1+\frac{N}{N_S}\right) \quad \text{avec } \frac{N}{N_S} \ll 1$$

$$\boxed{\mu_S(T,P,N_S,N) \simeq \mu_S^*(T,P) - k_B T\, N/N_S}$$

(30) Partie A : influence de la pression.

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

En introduisant $\pi = P - P'$

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

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

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

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

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

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

---

(31) AN : $\pi = k_B T C$

$$= 1{,}38.10^{-23} \times 300 \times \frac{1}{(120.10^{-9})^3}$$

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

la dissolution d'une entité de soluté dans le solvant est génératrice d'une pression osmotique.

C - Interaction de déplétion

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

---

(33) $$\ln\left(\frac{N}{C^\circ(V_s - V_{exc})}\right) = \ln\left(\frac{N}{C^\circ V_s\left(1 - \frac{V_{exc}}{V_s}\right)}\right)$$

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

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

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

donc $$G(T,P,N_s,N) = G_0(T,P,N_s) + \mu^*(T,P)N + k_B T N \ln\frac{C}{C^\circ} + k_B T \frac{N V_{exc}}{V_s} - k_B T N$$

↙ $C = \frac{N}{V_s}$

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

---

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

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

---

(35) 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 : $k_B T C V_{exc}(h)$

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

mais si $\underline{h < 2a}$

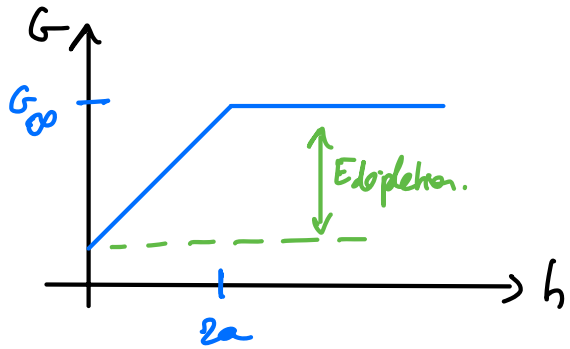
$$G = G_0 + \mu^*(T,P)\,N + N k_B T\left(\ln\frac{c}{c^\circ} - 1\right) + k_D T\, c\,(2a+h)\Sigma.$$

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

---

(36) 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 positive ou négative, car seul compte le fait que G décroît).

---

(37) 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.

---

(38) Le système passe de h_1 à h_2. (donc $h_1 > h_2$)

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

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

Le système "solution" fournit du travail au milieu extérieur (les plaques ici) et fait avancer les plaques dans votre sens.

Comme $k_B T c = \pi.$, alors $\boxed{W_{fourni} = \pi.(h_1 - h_2)\Sigma.}$

Travail (intégré) de force pressante

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

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

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

---

(40) $E_{depletion} = 2 \times 1{,}38\,10^{-23} \times 300 \times \frac{1}{(120.10^{-9})^3} \times 60.10^{-9} \times 1{,}20.10^{-12}$

$\underline{E_{depletion} = 3{,}5.10^{-19}\ J}$.

---

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

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N,N_S} = -\left(\frac{\partial G_0}{\partial T}\right)_{P,N,N_S} - N\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T}\right)_{P,N,N_S} - k_B\left(N \ln \frac{C}{C^0} - N\right) - k_B c V_{exc}$$

En introduisant S_∞

$$S_\infty = S(h>2a) = -\left(\frac{\partial G_0}{\partial T}\right)_{P,N,N_S} - N\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T}\right)_{P,N,N_S} - k_B\left(N \ln \frac{C}{C^0} - N\right) - k_B c\, 4a\Sigma$$

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

---

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

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

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

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