

ENS Paris – Composition de chimie B – 2016

Première partie : Interaction de déplétion

1.1 Potentiel chimique d'un soluté non chargé en solution – Pression osmotique

Q.1.

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

Q.2.

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

Q.3.

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

Théorème de Schwarz :

Q.4.

Cette expression est valide dans le cas idéal, c'est-à-dire si le système obéit au modèle (ce qui tourne un peu en rond). La réponse attendue devait être que les interactions solvant – solvant, soluté – soluté et soluté – solvant sont identiques...

Q.5.

$$\mu_s^* = \frac{G_0}{N_s}$$

Q.6.

$$V_s = N_s \cdot v_s(T, P)$$

Q.7.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P} = \mu = \mu^*(T, P) + k_B T \cdot \ln \left(\frac{N}{c^\circ \cdot V} \right)$$

$$G(T, P, N_s, N) = G_0(T, P, N_s) + \int_0^N \left(\mu^*(T, P) + k_B T \cdot \ln \left(\frac{N}{c^\circ \cdot V} \right) \right) dN$$

D'où :

Après calcul, en remplaçant la variable muette N_1 par N , on obtient la relation demandée :

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

Q.8.

$$\mu_S(T, P, N_S, N) = \left(\frac{\partial G(T, P, N_S, N)}{\partial N_S} \right)_{T, P, N} = \left(\frac{\partial G_0(T, P, N_S)}{\partial N_S} \right)_{T, P} + k_B T \cdot N \left(\frac{\partial \ln \left(\frac{N}{c^\circ N_S v_S} \right)}{\partial N_S} \right)_{T, P, N}$$

Après calcul, on obtient la relation demandée :

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

Q.9.

En supposant que le volume particulaire du solvant est indépendant de P :

$$\mu_S^* \left[T, P - \Pi(T, P, N_S, N) \right] = \mu_S^*(T, P) - \Pi(T, P, N_S, N) \cdot v_S(T, P)$$

Par identification avec la relation de **Q.8** : $\Pi(T, P, N_S, N) \cdot v_S = k_B T \cdot \frac{N}{N_S}$, donc
immédiatement : $\Pi(T, P, N_S, N) = k_B T \cdot c$

Q.10.

Application numérique : $\Pi = 2,4 \text{ Pa} \ll P$.

1.2 Interaction de déplétion

Q.11.

On utilise la relation de **Q.7** en prenant comme volume accessible aux molécules de polymère $V = V_S - V_{exc}$, d'où la relation attendue.

Q.12.

Développement limité en V_{exc}/V_S :

$$\ln \left(\frac{N}{c^\circ \cdot (V_S - V_{exc})} \right) = \ln \left(\frac{N}{c^\circ \cdot V_S} \right) - \ln \left(1 - \frac{V_{exc}}{V_S} \right) = \ln \left(\frac{c}{c^\circ} \right) + \frac{V_{exc}}{V_S} + o \left(\frac{V_{exc}}{V_S} \right)$$

En reportant dans la relation de **Q.11**, on obtient la relation attendue (avec $c = N/V_S$).

Q.13

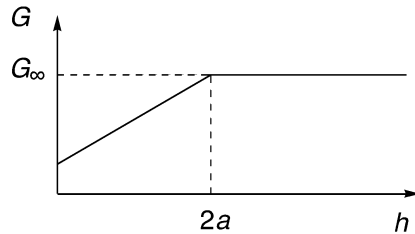
Dans le cas où $h < 2a$, $V_{exc} = \Sigma \cdot (2a + h)$; dans le cas où $h > 2a$, $V_{exc} = \Sigma \cdot 4a$.

Q.14.

Dans le cas où $h > 2a$, V_{exc} est indépendant de h , donc G est aussi indépendant de h et $G = G_{\infty}$.

Dans le cas où $h < 2a$, $V_{exc} = \Sigma \cdot 4a + \Sigma \cdot (h - 2a)$ d'où la relation attendue.

Q.15.



Q.16.

Quand $h > 2a$, pas d'interaction puisque G est indépendant de h . Quand $h < 2a$, l'interaction est attractive car $G < G_{\infty}$ et G décroît quand h décroît : les deux plaques sont donc attirées l'une par l'autre.

Q.17.

À l'aide de l'expression de G de **Q.14**, on trouve :

$$W_{\text{fourni}} = -W_{\text{reçu}} = k_B T \cdot c \cdot \Sigma \cdot (h_1 - h_2) = \Pi \cdot \Sigma \cdot (h_1 - h_2)$$

On retrouve donc la pression osmotique Π .

Q.18.

Les signes ne me semblent pas très clairs, en particulier ce « travail extérieur » (fourni par quoi ?). Sachant que les interactions sont attractives, il faut fournir de l'énergie pour les séparer, donc $E_{\text{déplétion}} > 0$ et, par les relations précédentes, $E_{\text{déplétion}} = \Pi \cdot \Sigma \cdot 2a$.

Q.19.

Application numérique : $E_{\text{déplétion}} = 3,4 \times 10^{-19} \text{ J}$.

Q.20.

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

Or pour $h \rightarrow \infty$, $V_{exc} = \Sigma \cdot 4a$, d'où :

$$S_{\infty} = -\left(\left(\frac{\partial G_0}{\partial T}\right)_{P, N_S} + N \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T}\right)_P + k_B \cdot \left(N \cdot \ln\left(\frac{c}{c^o}\right) - N\right) + k_B \cdot c \cdot \Sigma \cdot 4a\right)$$

Et pour $h < 2a$, $V_{exc} = \Sigma \cdot (2a + h) = \Sigma \cdot 4a + \Sigma \cdot (h - 2a)$ donc : $S = S_{\infty} - k_B \cdot c \cdot \Sigma \cdot (h - 2a)$

Q.21.

Pour $h < 2a$, d'après **Q.14**, $G(T, P, N_S, N, h) - G_{\infty} = k_B T \cdot c \cdot \Sigma \cdot (h - 2a)$ d'où, d'après **Q.20**, $G(T, P, N_S, N, h) - G_{\infty} = -T \cdot (S - S_{\infty})$.

La variation d'enthalpie libre du système est donc exclusivement liée à sa variation d'entropie, il n'apparaît aucun terme enthalpique.

1.3 Soluté soumis à un potentiel extérieur

Q.22.

À l'équilibre, $\left(\frac{\partial \mu_S}{\partial z}\right)_{T,P,N_S,N} = 0$.

Q.23.

D'après les résultats de la partie 1.1 :

$$\mu_S(P(z)) = \mu_S^*(P(z) - \Pi(z)) = \mu_S^*(P(z) - k_B T \cdot c(z))$$

Il faut donc que $P(z) - k_B T \cdot c(z)$ soit constant, soit $P(z) = P_S + k_B T \cdot c(z)$ avec $P = P_S$ quand $c(z) = 0$ (cas du solvant pur).

Q.24.

$$F^{P/S} = -\text{grad } v = -\frac{dv}{dz} e_z$$

D'où $dF^{P/S} = -dN \cdot \frac{dv}{dz} e_z = -c(z) \cdot \Sigma \cdot dz \cdot \frac{dv}{dz} e_z$

Q.25.

En projetant l'équation d'équilibre hydrostatique sur l'axe z :

$$P(z) \cdot \Sigma - P(z+dz) \cdot \Sigma - c(z) \cdot \Sigma \cdot dz \cdot \frac{dv}{dz} = 0, \text{ qui conduit à } \frac{dP}{dz} + c(z) \cdot \frac{dv}{dz} = 0 \text{ puis à :}$$

$$\frac{dc}{dz} + \beta \cdot \frac{dv}{dz} \cdot c(z) = 0$$

Q.26.

Par intégration immédiate de l'équation différentielle précédente, avec $c = c_\infty$ pour $z \rightarrow \infty$,

on obtient : $c(z) = c_\infty \cdot \exp(-\beta \cdot v(z))$

Q.27

Pour $z < d$, $\frac{c(z)}{c_\infty} = \exp(-\beta \cdot V_0) \ll 1$ car $\beta \cdot V_0 \gg 1$ par hypothèse.

Q.28

$$dF^{S/P} = -dF^{P/S} = c(z) \cdot \Sigma \cdot dz \cdot \frac{dv}{dz} e_z$$

Q.29.

$$F^{S/P}(z_0) = \int_0^\infty c(z) \cdot \Sigma \cdot dz \cdot \frac{dv}{dz} e_z = -\frac{1}{\beta} \int_0^\infty \Sigma \cdot \frac{dc}{dz} \cdot dz \cdot e_z = -k_B T \cdot \Sigma \cdot c_\infty \cdot e_z$$

Q.30.

Ben il suffit de l'écrire...

Q.31.

De même qu'en **Q.29** :

$$F^{S/P}(z_0) = \int_{z_0}^\infty c(z) \cdot \Sigma \cdot dz \cdot \frac{dv}{dz} e_z = -\frac{1}{\beta} \int_{z_0}^\infty \Sigma \cdot \frac{dc}{dz} \cdot dz \cdot e_z = -k_B T \cdot \Sigma \cdot c_\infty \cdot \left(1 - \exp(-\beta \cdot v(z_0))\right) \cdot e_z$$

Q.32.

La paroi étant virtuelle, rien ne doit changer si elle est enlevée, d'où :

$$F^{S/S}(z_0) = -k_B T \cdot \Sigma \cdot c_\infty \cdot \left(1 - \exp(-\beta \cdot v(z_0))\right) \cdot e_z$$

Q.33.

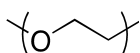
Je suppose qu'il faut écrire l'équilibre hydrostatique du soluté entre $z = 0$ et z_0 , ce qui montre que la force se « transmet » à l'ensemble du système à gauche...

Ce devait être prévisible aussi en invoquant l'équilibre hydrostatique de l'ensemble. Mais j'ai l'impression que je rate quelque chose.

1.4 Systène clé-serrure

Q.34.

UR du PEG



$$\bar{X}_n = \frac{\bar{M}_n}{M(\text{UM})} = 13600$$

$M(\text{UM}) = M(\text{UR}) = 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ donc

Q.35.

$$1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} = 1/6 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1/6 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 1/6 \times 10^{20} \text{ mol} \cdot \mu\text{m}^{-3} = 1 \times 10^3 \mu\text{m}^{-3}$$

D'où $\alpha_{\text{PEG}} = 1 \times 10^3 \mu\text{m}^{-3} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}$.

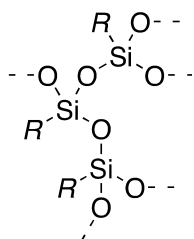
Q.36.

C'est une devinette. Sans doute le passage de $\text{Si}(\text{OMe})_3$ à $\text{Si}(\text{OH})_3$.

Q.37.

Verre, quartz, silice, polymères siliconés...

Q.38.

**Q.39.**

Stabilité de la gouttelette : interactions de van der Waals.

Stabilité de l'émulsion : liaisons H entre molécules d'eau, interactions électrostatiques répulsives entre gouttelettes.

Q.40.

Lors de la polymérisation, les atomes C de C=C se retrouvent liés entre eux, donc rapprochés de façon permanente. Cela diminue aussi la mobilité des chaînes, donc le volume qui leur est accessible...

Q.41.

Existence d'une position d'équilibre si U admet un minimum pour $r < 2a$.

$$\frac{dU}{dr} = 0 \quad \text{pour} \quad r_{eq} = -\lambda \cdot \ln \left(\frac{\lambda \cdot E_{\text{déplétion}}}{2a \cdot E_{\text{Coul}}} \right) = -\lambda \cdot \ln \left(\frac{\lambda \cdot k_B T \cdot c}{A_{\text{Coul}}} \right) = 91 \text{ nm} < 2a.$$

Pour $r = r_{eq} = 91 \text{ nm}$, $E_{\text{Coul}} = 2,7 \times 10^{-20} \text{ J}$, $E_{\text{déplétion}} = -8,3 \times 10^{-20} \text{ J}$ d'où :

$$U(r_{eq}) = U_{\text{liaison}} = -5,6 \times 10^{-20} \text{ J}$$

Q.42.

À haute température, a diminue trop et r_{eq} devient supérieur à $2a$ (en fait, il n'y a plus de minimum...).

Q.43.

$$c_{\text{liaison}} = c_{0,\text{clé}} \cdot \exp(-\beta \cdot U_{\text{liaison}}) \quad (\text{avec } U_{\text{liaison}} < 0).$$

D'où, comme il n'y a qu'une seule serrure donc un seul volume V_{liaison} :

$$N_{\text{paires}} = V_{\text{liaison}} \cdot c_{0,\text{clé}} \cdot \exp(-\beta \cdot U_{\text{liaison}})$$

Q.44.

Dans une portion de solution de volume V , $N_{\text{serrures}} = c_{0,\text{serrure}} \cdot V$, donc, dans cette portion de solution :

$$N_{\text{paires}} = c_{0,\text{serrure}} \cdot V \cdot V_{\text{liaison}} \cdot c_{0,\text{clé}} \cdot \exp(-\beta \cdot U_{\text{liaison}})$$

Puis la concentration en paires :

$$c_{\text{paires}} = c_{0,\text{serrure}} \cdot V_{\text{liaison}} \cdot c_{0,\text{clé}} \cdot \exp(-\beta \cdot U_{\text{liaison}}).$$

Q.45.

Je suppose qu'il faut comprendre « quotient réactionnel à l'équilibre » plutôt que constante d'équilibre...

En supposant qu'on forme peu de paires (donc que les concentrations en serrures et clés sont très peu modifiées) :

$$Q_{r,eq} = \frac{c_{\text{paires}} \cdot c^{\circ}}{c_{0,\text{serrure}} \cdot c_{0,\text{clé}}} = V_{\text{liaison}} \cdot c^{\circ} \cdot \exp(-\beta \cdot U_{\text{liaison}})$$

D'où, numériquement, $Q_{r,eq} = K = 94$.

Q.46.

$$\frac{c_{\text{paires}}}{c_{\text{serrure}}} = K \cdot \frac{c_{0,\text{clé}}}{c^{\circ}} = 0,75 \text{ d'où la proportion demandée : } \frac{c_{\text{paires}}}{c_{\text{serrure}} + c_{\text{paires}}} = 43 \%$$

Q.47.

E_{Coul} et $E_{\text{déplétion}}$ sont proportionnels à Σ et r_{eq} n'en dépend pas, donc $U(r_{eq})$ et U_{liaison} sont proportionnels à Σ .

Donc plus Σ est élevé, plus U_{liaison} est négatif et donc plus K est grand, ce qui paraît logique puisque la clé est mieux ajustée à la serrure.

Q.48.

$E_{\text{déplétion}}$ est proportionnel à c , donc K augmente quand c augmente (puisque U_{liaison} est de plus en plus négatif quand c augmente). D'où une courbe donnant la proportion de paires en fonction de c ayant l'allure de sigmoïde croissante, comme dans la figure 10.

Q.49.

On retrouve l'allure prévue pour chaque courbe.

La clé donnant la proportion de paires la plus élevée a un rayon de $1,57 \mu\text{m}$.

Q.50.

On mélange toutes les clés et les serrures utilisées figure 10 dans une solution contenant aussi les polymères, en choisissant leur concentration pour que la discrimination soit la plus élevée possible entre les clés, typiquement vers $0,65 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$: les paires contiennent surtout des clés de rayon proche de $1,57 \mu\text{m}$. On utilise alors une méthode pour récupérer les paires clé-serrure (en éliminant les clés seules) puis on place ces paires dans une solution exempte de polymères (ou à très faible concentration) : les paires se séparent et on récupère ainsi les clés isolées, de rayon proche de $1,57 \mu\text{m}$.