

## TD4 : Application des potentiels chimiques : Osmose

### Principe de l'osmose

L'osmose est un phénomène qui se produit lorsque deux solutions liquides de concentrations en solutés *différentes* sont séparées par une membrane *perméable* ou *semi-perméable* : plus précisément l'osmose est un phénomène de diffusion de matière, caractérisé par le passage de molécules de solvant de la solution la moins concentrée (milieu *hypotonique*) vers la solution la plus concentrée (milieu *hypertonique*) à travers la membrane semi-perméable.

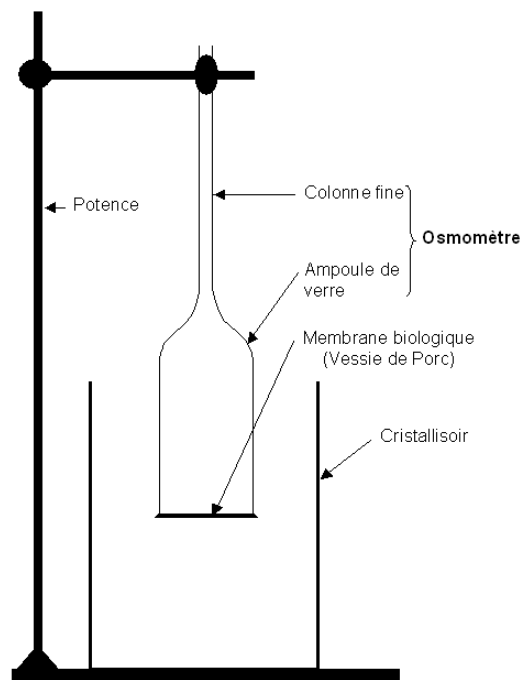
Cette notion qui a permis de mieux comprendre le comportement des solutions aqueuses en chimie la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, est aussi particulièrement utile en physiologie et en biologie cellulaire pour expliquer les échanges chimiques au sein des organismes vivants.

Une différence de pression *hydrostatique* entre deux liquides peut provoquer un mouvement des molécules de solvant dans le *sens inverse* de l'osmose : c'est le phénomène *d'osmose inverse*.

### Un peu d'histoire

En 1748, l'abbé Jean Antoine NOLLET (1700-1770) remarque que lorsque l'on sépare de l'eau et de l'alcool par une vessie animale, l'eau passe dans l'alcool mais *jamais l'inverse*.

Entre 1827 et 1832, René DUTROCHET (1776-1847) franchit un pas décisif pour rattacher ce mouvement de liquides à leur *différence de composition* avec l'expérience suivante : un cæcum de poulet lié en bourse et rempli d'une solution aqueuse de chlorure de sodium (ou de gomme) est immergé dans de l'eau pure : il gonfle et sa masse augmente. Si on inverse les solutions, le mouvement de l'eau se fait *dans le sens contraire*, l'eau pure contenue dans le sac cæcal passant dans la solution extérieure. La membrane (cæcum de poulet) *n'a donc pas de polarité (elle n'induit pas le passage de l'eau « toujours dans le même sens »)*. L'osmomètre construit par DUTROCHET permet de mesurer et d'étudier le phénomène et de prévoir son rôle en physiologie.



### **Principe d'un osmomètre à membrane biologique tel que celui de DUTROCHET**

L'osmose eut un retentissement considérable car elle ouvrait la route à la physiologie générale, commune aux végétaux et animaux. L'étude de l'osmose constituait aussi une manière originale d'aborder la recherche : « À l'inverse du procédé habituel qui consiste à calquer les phénomènes physiologiques sur le modèle physique, DUTROCHET renverse les données et fait du phénomène physiologique le modèle pour le phénomène physique qui, en retour, révèle les lois communes pour les deux catégories de phénomènes. » Cet exemple changea l'attitude des biologistes qui eurent dès lors de plus en plus recours aux sciences « dures ».

En 1854, Thomas GRAHAM (1805-1869) travaille sur les substances colloïdes et découvre qu'elles ne peuvent pas passer à travers une membrane animale. C'est alors que le terme « osmose » a été créé en 1854 par ce chimiste écossais à partir du grec ὠσμός qui signifie « poussée ».

Moritz TRAUBE (1836-1894) conçoit en 1864, les premières membranes semi-perméables artificielles en ferrocyanure de cuivre  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

En 1877, Wilhelm Friedrich Philipp PFEFFER (1845-1920) fait précipiter le ferrocyanure de cuivre dans un matériau poreux, ce qui permet d'avoir une membrane avec une bonne résistance mécanique.

En 1884, Hugo DE VRIES (1848-1935) travaille sur la plasmolyse (état cellulaire résultant d'une perte d'eau par une cellule végétale ou animale, provoquée par le phénomène d'osmose) et la turgescence (état cellulaire résultant d'un gain d'eau par une cellule végétale ou animale, provoquée par le phénomène d'osmose) des cellules végétales.

En 1886, Jacobus Henricus VAN 'T HOFF (1852-1911) publie une analogie entre les solutions aqueuses et les gaz parfaits et applique la thermodynamique à l'osmose. Il établit une loi, similaire dans sa forme à la loi des gaz parfaits, et propose l'adjectif « semi-perméable » pour désigner les membranes. Il reçoit le prix NOBEL de chimie en 1901 en « reconnaissance des services extraordinaires qu'il a rendus par la découverte des lois de la dynamique chimique et de la pression osmotique dans les solutions ».

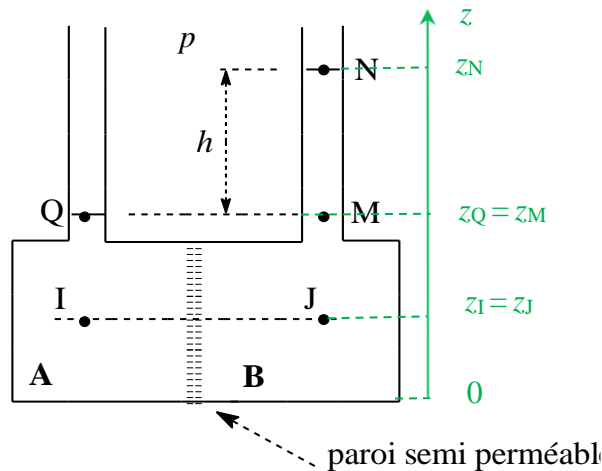
En 1899, Alexander CRUM BROWN (1838-1922) utilise trois phases liquides (une solution aqueuse de nitrate de calcium saturée en phénol en bas, couche de phénol pur au milieu et une solution d'eau saturée en phénol en haut). Il remarque un phénomène d'osmose (l'eau passe de la phase du haut vers la phase du bas), la phase liquide du milieu jouant le rôle de membrane semi-perméable. Il établit ainsi l'importance de la solubilité de l'espèce diffusante dans la membrane.

Entre 1901 et 1923, Harmon Northrop MORSE (1848-1920) et Joseph Christie Whitney FRAZER (1875-1944) mènent un travail systématique de mesure de la perméabilité pour différents précipités gélatineux : des ferrocyanures et des phosphates d'uranyl, de fer, de zinc, de cadmium et de manganèse.

**Exercice 1 : Détermination de la masse molaire d'un polymère par osmométrie**

La *masse molaire moyenne en nombre*  $M_n$  d'un polymère peut être déterminée par osmométrie. Dans cette technique, deux compartiments sont séparés par une membrane semi-perméable ne laissant passer que les molécules de solvant (*ici, le cyclohexane, noté S*) et non les chaînes de polymère beaucoup plus grosses. Dans le compartiment de gauche, noté **A**, du cyclohexane pur est introduit et, dans le compartiment de droite, noté **B**, se trouve une solution de PVC ou poly(chlorure de vinyle)  $-(CH_2CHCl)_m$  dans du cyclohexane.

On travaille à température *constante*  $T = 298$  K et sous une pression extérieure  $p$  *constante*.



**Figure 1**

On suppose que la solution *diluée* dans le compartiment **B** est telle que sa masse volumique est égale à celle du solvant pur, et on la note  $\rho$ . Il s'établit au bout d'un certain temps un équilibre et on observe alors une dénivellation  $h$  entre les surfaces des liquides des deux compartiments, comme indiqué dans la *fig.1* ci-dessus. Le volume molaire des corps purs ainsi que le volume molaire partiel d'un constituant est supposé *indépendant de la valeur de la pression*.

1. Pour un constituant  $k$  quelconque d'un mélange, rappeler l'expression de la dérivée partielle du potentiel chimique  $\mu_k$  par rapport à la pression.

La dérivée partielle par rapport à la pression du potentiel chimique d'un constituant  $k$  dans un mélange est égal au *volume molaire partiel*  $\bar{V}_{m,k}$  du constituant  $k$  :

$$\left(\frac{\partial \mu_k}{\partial P}\right)_{T, n_j} = \bar{V}_{m,k}(T, P, \{n_j\})$$

**Remarque :** si  $k$  est un constituant *pur*,  $\left(\frac{\partial \mu_k^*}{\partial P}\right)_{T, n_j} = V_{m,k}^*(T, P)$  où  $V_{m,k}^*$  est le *volume molaire du constituant pur*  $k$ .

2. Exprimer le potentiel chimique du solvant pur dans le compartiment **A**, au point I (on notera  $z(I)$  son altitude,  $p(I)$  la pression en ce point et  $P^\circ$ , *cf.* la *fig.1* ci-dessus).

Au point I, le potentiel chimique du solvant S a pour expression :

$$\mu_S^*(T, p(I)) = \mu_S^*(T, P^\circ) + \int_{P^\circ}^{p(I)} V_{m,S}^*(T, p') dp'$$

Le volume molaire du solvant pur  $V_{m,S}^*(T, p)$  étant considéré comme *indépendant de la pression*, on le note  $V_{m,S}^*$  et il vient :

$$\mu_S^*(T, p(I)) = \mu_S^*(T, P^\circ) + V_{m,S}^* \cdot (p(I) - P^\circ)$$

3. Exprimer le potentiel chimique du solvant dans le compartiment **B**, au point J. On notera  $x_P$  la fraction molaire du polymère, considéré comme une *espèce unique*, et  $V_{m,S}^*$  le volume molaire du solvant. Le mélange sera considéré comme *idéal* du point de vue du solvant.

L'expression du potentiel chimique du solvant S dans le compartiment **B** est :

$$\mu_S = \mu_S^*(T, p(J)) + RT \cdot \ln a_S$$

où  $a_S$  désigne l'activité du solvant (avec référence corps pur *i.e.* ERCP). Comme  $V_{m,S}^*(T, p)$  est considéré comme *indépendant de la pression*, on le note  $V_{m,S}^*$ , et comme dans la **Q2**, il vient :  $\mu_S = \mu_S^*(T, P^\circ) + \int_{P^\circ}^{p(J)} V_{m,S}^* dP' + RT \cdot \ln a_S$

$$= \mu_S^*(T, P^\circ) + V_{m,S}^* \cdot (p(J) - P^\circ) + RT \cdot \ln a_S$$

Si le polymère est *suffisamment dilué* dans le solvant pour que le mélange puisse être considéré comme *idéal*, l'activité du solvant est égale à sa fraction molaire  $x_S = 1 - x_P$ , d'où l'expression de  $\mu_S$  :

$$\mu_S = \mu_S^*(T, P^\circ) + V_{m,S}^* \cdot (p(J) - P^\circ) + RT \cdot \ln(1 - x_P)$$

**Remarque** : pour que ce raisonnement soit valide, il faut considérer en toute rigueur que le polymère constitue *une unique espèce chimique*, *i.e.* qu'il est constitué de molécules *identiques i.e. de même taille*.

4. Exprimer la pression qui règne en un point I dans le liquide du compartiment **A** et un point J dans le liquide du compartiment **B** à la même altitude que le point I. En déduire l'expression de la différence de pression  $p(J) - p(I)$  en fonction de  $\rho$ ,  $g$  et  $h$ .  $g$  désigne l'accélération de la pesanteur, considérée comme uniforme.

La relation fondamentale de la statique des fluides s'écrit, au niveau microscopique :

$$\overrightarrow{\text{grad}}_M P = \rho(M) \vec{g}(M)$$

Si  $\vec{z}$  désigne un vecteur unitaire, vertical et orienté vers le haut, on peut alors écrire :  $\overrightarrow{\text{grad}}_M P = -\rho(M)g(M) \cdot \vec{z}$ . On en déduit alors que  $\frac{\partial P}{\partial x} = 0$ ,  $\frac{\partial P}{\partial y} = 0$  et  $\frac{\partial P}{\partial z} = -\rho(M)g(M)$  donc que la pression  $P$  ne dépend que de  $z$ . Si le fluide étudié est *incompressible*,  $\rho(M) = Cte = \rho$  et si le champ de pesanteur est uniforme,  $g(M) = Cte = g$ , alors :

$$\frac{dP}{dz} = -\rho g \Rightarrow P(z_A) - P(z_B) = -\rho g(z_A - z_B)$$

Ce qui est l'expression de la relation fondamentale de la statique des fluides au niveau macroscopique

Entre les points I et Q du compartiment **A**, la relation fondamentale de la statique des fluides (macroscopique) donne :

$$p(I) - \underbrace{p(Q)}_p = -\rho g(z_I - z_Q) \Rightarrow p(I) = p + \rho g(z_Q - z_I)$$

Entre les points J et N du compartiment **B**, la *relation fondamentale de la statique des fluides* (macroscopique) donne :

$$p(J) - \underbrace{p(N)}_p = -\rho g(z_J - z_N) \Rightarrow p(J) = p + \rho g(z_N - z_J)$$

$$p(J) - p(I) = \rho g \left( z_N \underbrace{-z_J + z_I}_{=0} - \underbrace{z_Q}_{=z_M} \right) = \rho g \left( \underbrace{z_N - z_M}_{=h} \right) = \rho gh$$

5. Écrire la condition d'équilibre pour le solvant aux deux points I et J *situés à la même altitude*. Montrer que cela entraîne l'existence d'une relation entre les grandeurs introduites précédemment, la température et la dénivellation  $h$ .

On s'intéresse au passage de molécules de solvant du compartiment **A** vers le compartiment **B**, d'équation :  $S(\mathbf{A}) = S(\mathbf{B})$ . À l'équilibre chimique, on a :

$$\Delta_r G = \mu_S(\mathbf{B}) - \mu_S(\mathbf{A}) = \mu_S^{\mathbf{B}}(T, P') - \mu_S^{\mathbf{A}}(T, P) = 0$$

Avec deux points I et J, *situés de part et d'autre de la membrane semi-perméable et sur une même horizontale*, on obtient :  $\mu_S^{\mathbf{A}}(T, p(I)) = \mu_S^{\mathbf{B}}(T, p(J))$

En remplaçant les potentiels chimiques par leurs expressions établies dans les **Q2** et **Q3**, et en utilisant le résultat de la **Q4**, il vient :

$$\begin{aligned} \mu_S^*(T, P^\circ) + V_{m,S}^* \cdot (p(I) - P^\circ) &= \mu_S^*(T, P^\circ) + V_{m,S}^* \cdot (p(J) - P^\circ) + RT \ln(1 - x_p) \\ \Rightarrow V_{m,S}^* \cdot (p(J) - p(I)) &= V_{m,S}^* \cdot \rho gh = -RT \ln(1 - x_p) \end{aligned}$$

On obtient donc une relation *liant la dénivellation  $h$  et la fraction molaire du polymère dans le solvant*.

6. La concentration massique du polymère dans le solvant est notée  $c_p$ . Montrer que, si la solution de polymère est suffisamment diluée,  $c_p$  s'exprime par la relation :

$$c_p = \frac{x_p M_p}{V_{m,S}^*}$$

La concentration massique  $c_p$  est le rapport entre la masse de soluté  $m_p$  et le volume de solution  $V_{\text{tot}}$  :

$$c_p = \frac{m_p}{V_{\text{tot}}}$$

Or, en supposant que  $n_p \ll n_s$  (solution *très diluée*) :

$$x_p = \frac{n_p}{n_s + n_p} \simeq \frac{n_p}{n_s} = \frac{m_p}{n_s M_p} = \frac{c_p V_{\text{tot}}}{n_s M_p}$$

où  $M_p$  désigne la masse molaire moyenne en nombre du polymère.

La solution étant *très diluée*, on suppose que  $V_{\text{tot}} \simeq n_s V_{m,S}^*$ , il vient alors :

$$x_p \simeq \frac{c_p V_{m,S}^*}{M_p} \Rightarrow c_p = \frac{x_p M_p}{V_{m,S}^*}$$

7. En déduire que si la solution de polymère est *suffisamment diluée*, la pression osmotique  $\Pi$  définie par  $\Pi = \rho gh$  vaut :

$$\Pi = RT \frac{c_P}{M_P} \text{ (loi colligative de VAN'T HOFF)}$$

En partant de la relation trouvée à la Q5, si la fraction molaire  $x_P$  est suffisamment petite devant 1, on peut développer  $\ln(1 - x_P)$  au premier ordre en  $x_P$  et on obtient :

$$V_{m,S}^* \cdot \rho gh = -RT \cdot \ln(1 - x_P) \Rightarrow V_{m,S}^* \cdot \Pi \simeq RT \cdot x_P \Rightarrow \Pi = RT \frac{x_P}{V_{m,S}^*} = RT \frac{c_P}{M_P}$$

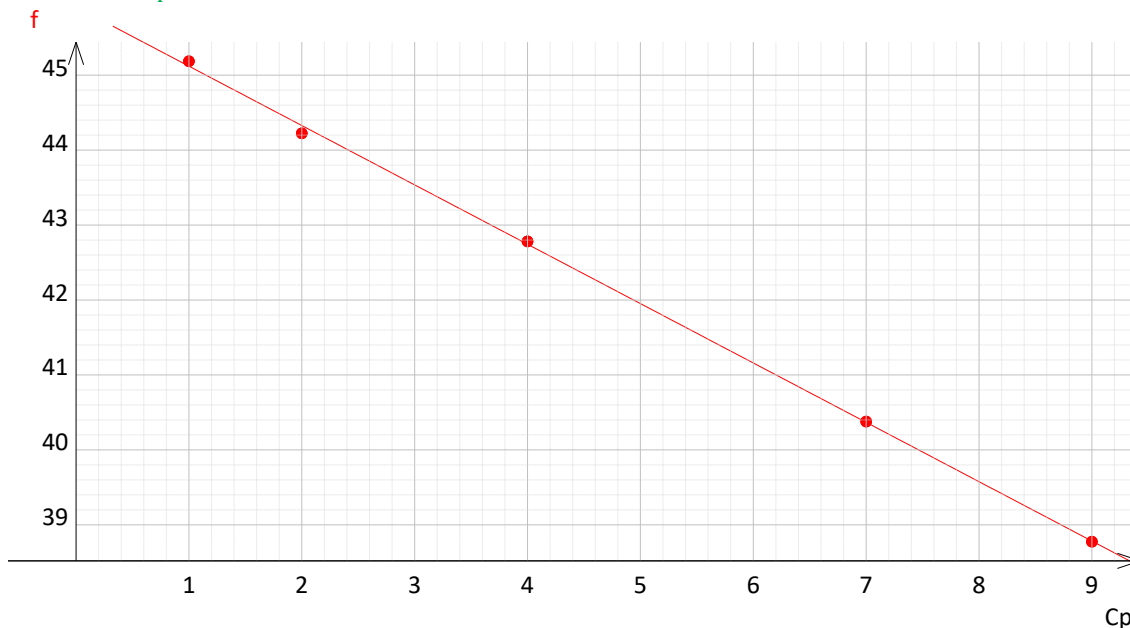
Les valeurs de  $h$  ont été relevées pour différentes valeurs de  $c_P$  [tableau 1].

**Tableau 1** – pression osmotique

$c_P / \text{g L}^{-1}$	1,00	2,00	4,00	7,00	9,00
$c_P / \text{kg m}^{-3}$	1,00	2,00	4,00	7,00	9,00
$h / \text{cm}$	0,47	0,92	1,78	2,94	3,63
$h / \text{m}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$9,2 \cdot 10^{-3}$	$1,78 \cdot 10^{-2}$	$2,94 \cdot 10^{-2}$	$3,63 \cdot 10^{-2}$
$\Pi = \rho gh / \text{Pa} = \text{N m}^{-2}$ $= \text{kg m s}^{-2} \text{m}^{-2} = \text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$	45,18	88,45	171,13	282,65	348,98

8. Tracer la courbe  $\frac{\Pi}{c_P} = f(c_P)$  et en déduire la valeur de  $M_P$  pour le PVC étudié.

La courbe  $\frac{\Pi}{c_P} = f(c_P)$  est tracée dans la fig. 1a ci-dessous :



**Figure 1a** – courbe  $\frac{\Pi}{c_P} = f(c_P)$

On trouve  $\frac{\Pi}{c_P} = a \cdot c_P + b$  avec  $r = -0,9997056$  soit  $r^2 = 0,9994113$  et :

- $a = -0,792 \text{ kg}^{-1} \text{ m}^5 \text{ s}^{-2}$  car  $\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-2} / (\text{kg m}^{-3})^2 = \text{kg}^{-1} \text{ m}^5 \text{ s}^{-2}$
- $b = 45,9 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$  car  $\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-2} / (\text{kg m}^{-3}) = \text{m}^2 \text{ s}^{-2}$

$$\Rightarrow M_P = \frac{RT}{b} = \frac{8,314 \cdot 298}{45,9} \approx 54,0 \text{ kg mol}^{-1}$$

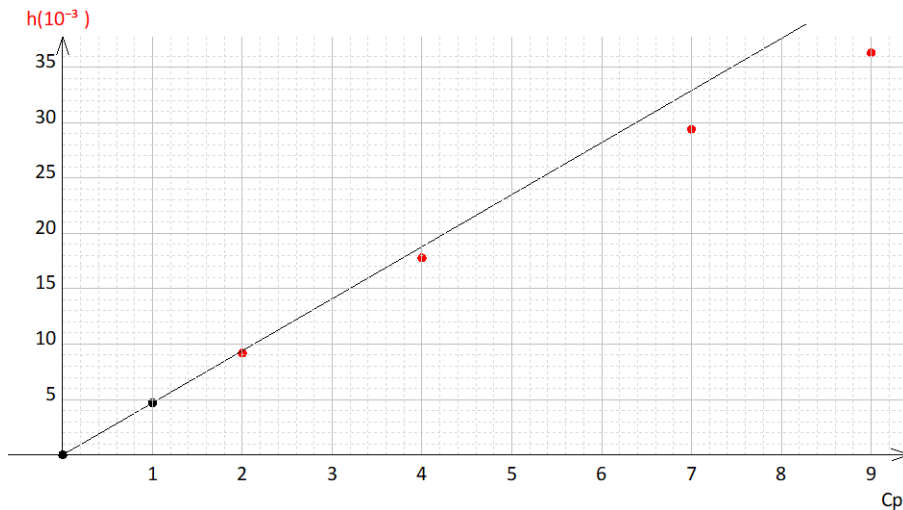
**Remarque :**

La courbe  $h = f(c_p)$  est représentée dans la *figure 2* ci-dessous. Or  $\Pi = \rho g h = RT \frac{c_p}{M_P} \Rightarrow$

$h = \frac{RT}{\rho g M_P} c_p$ , la tangente à l'origine de la courbe  $h = f(c_p)$  a donc pour coefficient directeur

$\alpha = \frac{RT}{\rho g M_P}$  dont la valeur déterminée graphiquement est  $\alpha = 0,0047 \text{ kg}^{-1} \text{ m}^4 \text{ car m} / (\text{kg m}^{-3}) = \text{kg}^{-1} \text{ m}^4$ . On trouve alors :

$$\alpha = \frac{RT}{\rho g M_P} = 0,0047 \text{ kg}^{-1} \text{ m}^4 \Rightarrow M_P = \frac{RT}{\rho g \alpha} = \frac{8,314 \cdot 298}{980 \cdot 9,81 \cdot 0,0047} \approx 54,8 \text{ kg mol}^{-1}$$



**Figure 2 – courbe  $h(c_p)$**

9. Connaissant les valeurs des masses atomiques molaires des différents éléments, en déduire le degré de polymérisation moyen  $\overline{DP}_n$  de ce polymère (nombre moyen d'unités monomères par macromolécule).

La masse molaire de l'unité monomère  $-\text{CH}_2\text{CHCl}-$  est égale à  $12,0 \times 2 + 3 \times 1,0 + 35,5 = 62,5 \text{ g mol}^{-1}$ . Le degré de polymérisation moyen en nombre est égal au rapport de la masse molaire du polymère sur la masse molaire de l'unité monomère, ce qui donne :

$$\overline{DP}_n \approx 864$$

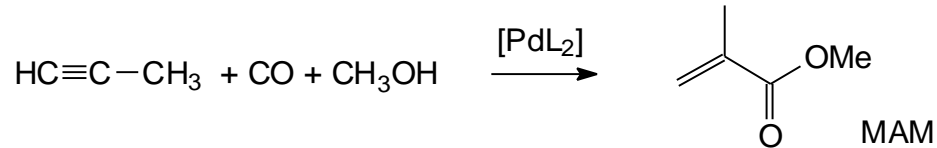
**DONNEES NUMERIQUES :**  $\rho(\text{cyclohexane}) = 9,80 \cdot 10^2 \text{ kg m}^{-3}$ ,  $g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$

Masses molaires ( $\text{g mol}^{-1}$ )

H	C	Cl
1,0	12,0	35,5

**Exercice 2 : Étude du PMAM par osmométrie<sup>1</sup>**

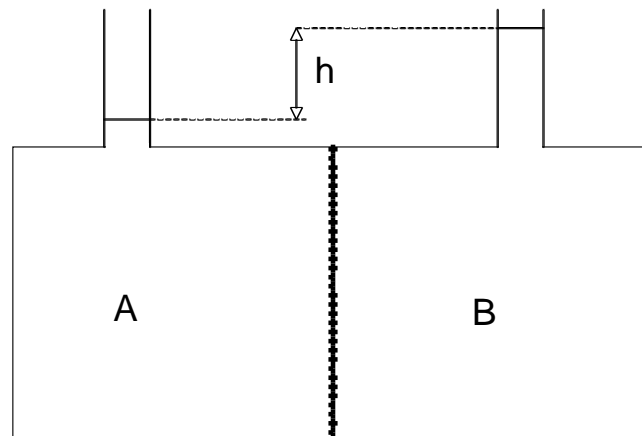
Le **polyméthacrylate de méthyle (PMAM)** est le polymère qui constitue le Plexiglas® ou l'Altuglas®. Le monomère correspondant, le **méthacrylate de méthyle**, noté MAM est actuellement de plus en plus préparé en présence d'un catalyseur formé d'un complexe de palladium.



Si un échantillon de PMAM a une polymolécularité égale à 1, on peut déterminer la masse molaire de ce PMAM par **osmométrie**.

Dans l'osmomètre (cf fig. 2 ci-dessous), deux compartiments **A** et **B** sont séparés par une membrane **semi-perméable** ne laissant passer que les molécules de solvant, les molécules du polymère demeurant dans le compartiment dans lequel il a été introduit. Le compartiment **A** contient ainsi du benzène pur, et le compartiment **B** du benzène et du PMAM. On suppose de plus que dans le compartiment **B** on a  $x_p \ll x_b$  où  $x_p$  est la fraction molaire en PMAM et  $x_b$  est la fraction molaire en benzène.

Du solvant passe alors du compartiment **A** au compartiment **B**, et lorsque l'équilibre chimique est atteint, la différence de niveau de liquide entre les deux compartiments atteint une hauteur  $h$  (cf fig.2 ci-dessous). La pression extérieure vaut  $P^\circ = 1,0$  bar.



**Figure 2 :** Système final à l'équilibre chimique

- 10.** L'indice de polymolécularité atteint pour la synthèse radicalaire du PMAM vaut presque 2, alors qu'il est compris entre 1 et 1,1 pour une synthèse anionique. Définir l'indice de polymolécularité, proposer une explication pour la différence observée entre les deux types de synthèse.

L'indice de *polymolécularité*  $I_p$  est défini comme le rapport entre la masse molaire moyenne en masse et la masse molaire moyenne en nombre :

<sup>1</sup> D'après Concours Commun Mines Ponts PC 2010

$$I_p = \frac{\overbrace{M_w}^{\substack{\text{masse molaire} \\ \text{moyenne selon} \\ \text{la distribution} \\ \text{en masse}}}}{\underbrace{M_n}_{\substack{\text{masse molaire} \\ \text{moyenne selon} \\ \text{la distribution} \\ \text{en nombre}}}} = \frac{\sum_j m_j M_j}{\sum_k N_k M_k} = \frac{\sum_k N_k m_k M_k}{\sum_k N_k M_k} = \frac{\sum_k N_k (m_k N_A) M_k}{\sum_k N_k (m_k N_A)} = \frac{\sum_k N_k M_k^2}{\sum_k N_k M_k} = \frac{\sum_k N_k M_k^2}{\sum_k N_k} > 1$$

Plus la distribution est étroite, plus  $I_p$  est proche de 1. En particulier, si toutes les molécules ont la même masse  $m_0$  et donc la même masse molaire  $M_0$ , alors, en notant  $N_{\text{tot}}$  le nombre total de molécules :

$$I_p = \frac{\frac{N_{\text{tot}} m_0 M_0}{N_{\text{tot}} m_0}}{\frac{N_{\text{tot}} M_0}{N_{\text{tot}}}} = 1$$

- En polymérisation **anionique**, l'amorçage est généralement **instantané** et il n'y a pas de terminaison (polymère vivant), donc toutes les chaînes sont créées dès les premiers instants ; comme la réactivité des extrémités anioniques ne dépend pas de la longueur des chaînes, le polymère obtenu est **presque isomoléculaire**.
- En polymérisation **radicalaire**, l'amorçage est **lent** (de nouvelles chaînes sont créées à tout instant) et les étapes de terminaison sont **aléatoires**, il s'ensuit une dispersion de longueurs de chaîne plus grande pour une polymérisation radicalaire que pour une polymérisation anionique donc le polymère possède une distribution plus large des masses molaires et  $I_p$  est plus élevé.

11. Donner l'expression de la dérivée partielle  $\left(\frac{\partial \mu_k}{\partial P}\right)_{T, n_j}$  du potentiel chimique d'un constituant k dans un mélange, par rapport à la pression.

$\left(\frac{\partial \mu_k}{\partial P}\right)_{T, n_j} = \bar{V}_{m,k}$  où  $\bar{V}_{m,k}$  est le volume molaire partiel du constituant k dans le mélange. Ce résultat, que l'on peut démontrer avec le théorème de SCHWARZ (ce qui n'est pas demandé ici car la question est « donner l'expression de »), n'est pas utile dans la suite de cet exercice. On utilise en fait, pour le *solvant S pur*, que,  $\left(\frac{\partial \mu_S^*}{\partial P}\right)_{T, n_j} = V_{m,S}^*(T, P)$  où  $V_{m,S}^*$  est le *volume molaire* du solvant pur.

12. En supposant le mélange idéal dans le compartiment **B**, donner l'expression du potentiel chimique du benzène en un point M du compartiment **B** (où la pression sera notée  $P_M$ ),  $\mu_{\text{benzène}}(T, P_M)$ , en fonction du potentiel chimique standard du benzène pur,  $\mu_{\text{benzène}}^*(T, P^\circ)$ , de la fraction molaire en polymère  $x_p$ , de la température  $T$ , de la constante des gaz parfaits  $R$  et du volume molaire du benzène  $V_{m,b}$ , supposé indépendant de la pression.

Le mélange dans le compartiment **B** est considéré comme **idéal**, donc (en notant  $b$  le benzène et  $x_b$  la fraction molaire en benzène), on a, au point M du compartiment **B** :

$$\mu_b(T, P_M, x_b) = \mu_b^*(T, P_M) + RT \cdot \ln x_b$$

$$\Rightarrow \mu_b(T, P_M, x_b) = \mu_b^*(T, P^\circ) + \int_{P^\circ}^{P_M} V_{m,b}(T, P') dP' + RT \cdot \ln x_b$$

$V_{m,b}$  est supposé *indépendant de la pression* (ce qui revient à considérer le benzène comme un liquide *incompressible* entre  $P^\circ$  et  $P_M$ ), et  $x_p + x_b = 1$  donc :

$$\mu_b(T, P_M, x_b) = \mu_b^*(T, P^\circ) + V_{m,b} \cdot (P_M - P^\circ) + RT \cdot \ln(1 - x_p)$$

On suppose que la masse volumique des liquides est la même dans les compartiments **A** et **B**, égale à celle du benzène  $\rho_b = 8800 \text{ kg m}^{-3}$ .

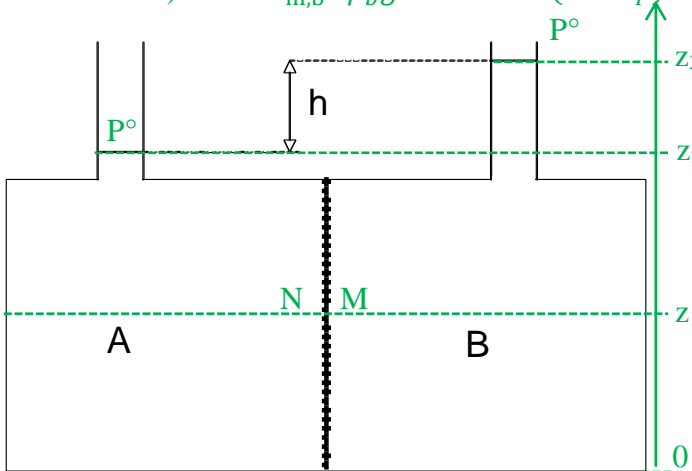
13. Écrire la condition d'équilibre chimique pour le solvant à la température T entre deux points N et M de part et d'autre de la membrane semi-perméable, respectivement dans les compartiments **A** et **B**. On notera  $P_N$  (resp.  $P_M$ ) la pression en N (resp. M). En déduire une relation entre R, T,  $\rho_{\text{benzène}}$ , g (la constante de gravitation), h,  $V_{m,b}$  et  $x_p$ .

Le passage des molécules de benzène du point M (compartiment **B**) vers le point N (compartiment **A**) est modélisé par l'équation : benzène(B) = benzène(A). À l'équilibre chimique, on peut écrire que :  $\Delta_r G = 0 \Rightarrow \mu_b(\mathbf{A}) = \mu_b(\mathbf{B})$

Soit

$$\begin{aligned} \mu_b^*(T, P_N) &= \mu_b(T, P_M, x_b) \\ \Rightarrow \mu_b^*(T, P^\circ) + V_{m,b} \cdot (P_N - P^\circ) &= \mu_b^*(T, P^\circ) + V_{m,b} \cdot (P_M - P^\circ) + RT \cdot \ln x_b \\ \Rightarrow V_{m,b} \cdot (P_N - P_M) &= RT \cdot \ln(1 - x_p) \end{aligned}$$

D'après loi fondamentale de la statique des fluides (macroscopique) :  $P_N - P_M = -\rho_b g h$  (cf ci-dessous) d'où :  $V_{m,b} \cdot \rho_b g h = -RT \ln(1 - x_p)$



Considérons deux points M (compartiment **B**) et N (compartiment **A**) de part et d'autre de la membrane semi-perméable et à la même altitude, on a donc :

$$\begin{aligned} P_N - P^\circ &= -\rho_b g (z_1 - z_2) \\ P_M - P^\circ &= -\rho_b g (z_1 - z_3) \\ \Rightarrow P_N - P_M &= -\rho_b g (z_2 - z_3) = -\rho_b g h \end{aligned}$$

14. Soit  $c_p$  la concentration du polymère en masse par unité de volume et  $M_p$  sa masse molaire. Déduire de la relation précédente, dans l'hypothèse où la solution est suffisamment diluée pour que le volume total soit égal à celui du benzène, la relation donnant la masse molaire du polymère :

$$M_p = \frac{RT c_p}{\rho_b g h}$$

La solution étant très diluée, on a  $x_p \ll 1$ , donc :

$$\ln(1 - x_p) \simeq -x_p = -\frac{n_p}{n_p + n_b} \simeq -\frac{n_p}{n_b} = -\frac{m_p}{M_p n_b}$$

La relation précédente (Q9) devient donc

$$-V_{m,b} \cdot \rho_b g h = -RT \frac{m_p}{M_p n_b} \Rightarrow M_p = RT \frac{m_p}{V_{m,b} n_b \cdot \rho_b g h} \simeq RT \frac{m_p}{V_{tot} \cdot \rho_b g h} = \frac{RT c_p}{\rho_b g h}$$

**Remarque :** on déduit de ce qui précède que :

$$h = \frac{RT}{\rho_b g M_p} c_p \Rightarrow \left( \frac{dh}{dc_p} \right)_{c_p \rightarrow 0} = \frac{RT}{\rho_b g M_p} \Rightarrow M_p = \frac{RT}{\rho_b g \left( \frac{dh}{dc_p} \right)_{c_p \rightarrow 0}}$$

15. Rappeler ce qu'est le degré de polymérisation  $n$  du polymère, et donner la relation permettant de le calculer à partir de sa masse molaire  $M_p$ .

Le degré de polymérisation  $n$  est le nombre d'unités de répétition par chaîne. Si  $M_0$  est la masse molaire de l'unité de répétition, on a (en négligeant les extrémités des chaînes),

$$n = \frac{M_p}{M_0}$$

16. Pourquoi cette méthode ne peut-elle pas être utilisée dans le cas d'un polymère de polymolécularité différente de 1 ?

Si le polymère n'est pas isomoléculaire, on a  $x_b = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} x_i$  (où  $x_i$  est la fraction molaire en chaînes de degré de polymérisation  $i$ ).  $M_p$  n'a plus de sens et la relation de la Q10 n'est plus valable : il faut introduire la masse molaire moyenne en nombre  $\overline{M}_n$  et on peut démontrer comme précédemment que :

$$\overline{M}_n = \frac{RT}{\rho_b g \left( \frac{dh}{dc_p} \right)_{c_p \rightarrow 0}}$$

### Exercice 3 : Dessalement de l'eau de mer par osmose inverse<sup>2</sup>

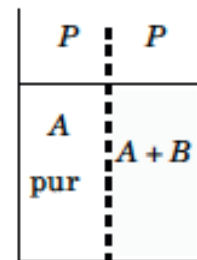
Un système fermé  $\Sigma$  est composé d'un corps pur A sous deux phases (1) et (2), à température et pression constantes.

17. Exprimer l'enthalpie libre  $G$  de ce système en fonction des potentiels chimiques de A dans les deux phases,  $\mu_A(1)$  et  $\mu_A(2)$ , et des quantités de matière respectives  $n_1$  et  $n_1$ .
18. Quelle propriété possède  $G$  lorsque le système est à l'équilibre chimique ? En déduire une relation entre  $\mu_A(1)$  et  $\mu_A(2)$  à l'équilibre.
19. Lorsque cette condition n'est pas réalisée, dans quel sens le système évolue-t-il ?

On étudie le système suivant à l'état liquide et à la température  $T$  constante :

- **compartiment (1)** : solvant A pur,
- **compartiment (2)** : mélange idéal de A et de B.

Les deux compartiments sont séparés par une paroi semi-perméable, qui laisse passer uniquement les molécules du solvant A. La même pression  $P$  règne au-dessus des deux compartiments.



20. Donner l'expression du potentiel chimique de A dans chaque compartiment en fonction de son potentiel chimique standard  $\mu_A^*(T, P^\circ)$  dont on rappellera la définition et de sa fraction molaire  $x_A$  dans le mélange. Ces expressions sont-elles rigoureuses ?

On montre que, s'il faut tenir compte de la pression  $P$  au-dessus du système, cette

<sup>2</sup> D'après Concours Centrale PSI 2010

expression doit être remplacée par :

$$\mu_A(T, P, x_A) \simeq \mu_A^{\circ*}(T) + V_{m,A}(P - P^{\circ}) + RT \ln x_A$$

où  $V_{m,A}$  désigne le volume molaire de A, considéré comme constant. On adoptera cette expression dans la suite.

21. Montrer que le système ne peut être en équilibre et indiquer son sens d'évolution.  
On suppose maintenant qu'on crée des conditions de pression différentes :  $P_1$  au-dessus du compartiment (1) et  $P_2$  au-dessus de (2) ; on appelle *pression osmotique*  $\Pi$  la valeur particulière de  $\Delta P = P_2 - P_1$  qui permet au système d'être à l'équilibre.
22. Exprimer  $\Pi$  en fonction de  $x_B$ , fraction molaire de B dans le mélange (2) et de  $V_{m,A}$ .
23. En considérant que dans le mélange (2),  $x_B \ll 1$ , montrer que  $\Pi \simeq RT C_B$ , où  $C_B$  désigne la concentration molaire volumique de B dans le compartiment (2), et généraliser au cas où la solution renferme plusieurs espèces dissoutes.
24. Calculer  $\Pi$  pour une solution aqueuse de chlorure de sodium à  $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  à 298 K. On donnera la réponse en pascal puis en bar.
25. Qu'observe-t-on si on impose  $P_2$  telle que  $P_2 - P_1$  soit supérieure à  $\Pi$  ?
26. En déduire le principe du procédé de dessalement de l'eau de mer par *osmose inverse* qui se développe actuellement dans de nombreux pays du Sud parce qu'il est peu coûteux en énergie. Quelles limitations voyez-vous à ce procédé ?

**Données :**

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

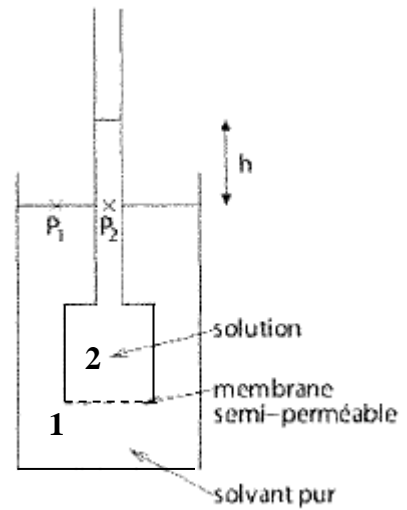
Constante de pesanteur :  $g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$

**Exercice 4 : Étude du PVC par osmométrie<sup>3</sup>**

Le contact entre deux solutions du même solvant, l'une contenant un soluté (compartiment 2), l'autre contenant le solvant pur (compartiment 1), à travers une membrane semi-perméable (perméable au solvant et imperméable au soluté) engendre à l'équilibre chimique une différence de pression  $\Pi = P_2 - P_1$  (fig. 4). Ce phénomène est appelé **osmose**. La mesure de la différence de pression (pression osmotique) ainsi occasionnée, permet de déterminer la masse molaire moléculaire du soluté.

Nous allons déterminer la masse molaire d'un polychlorure de vinyle (PVC) en solution dans la cyclohexanone (= solvant noté S) grâce à cette méthode.

Pour cela, nous allons considérer le potentiel chimique du solvant pur  $\mu_S^*(T, P)$  et le potentiel chimique de ce même solvant dans la solution de PVC, de fraction molaire  $x_S$  en solvant,  $\mu_S(T, P, x_S)$ .



**Figure 4** – Mesure de pression osmotique

27. Donner l'expression de  $\mu_S(T, P, x_S)$  dans le cas d'un mélange idéal.

$$\mu_S(T, P, x_S) = \mu_S^*(T, P) + RT \ln x_S$$

28. Montrer la relation  $\mu_S^*(T, P') = \mu_S^*(T, P) + V_m(P' - P)$  où  $V_m$  est le volume molaire du solvant pur, supposé ici indépendant de la pression.

$\left(\frac{\partial \mu_S^*}{\partial P}\right)_T = V_m$  où  $V_m$  est le volume molaire du solvant pur. Donc, par intégration entre  $P$  et  $P'$ , il vient :

$$\mu_S^*(T, P') - \mu_S^*(T, P) = \int_P^{P'} \underbrace{V_m}_{=cte} \cdot d\bar{P} \Rightarrow \mu_S^*(T, P') = \mu_S^*(T, P) + V_m(P' - P)$$

29. Quelle relation lie  $\mu_S^*(T, P)$  et  $\mu_S(T, P + \Pi, x_S)$  ? Justifier.

L'équation associée au passage de molécules de solvant entre les deux compartiments peut s'écrire  $S(2) = S(1)$ . À l'équilibre chimique :

$$\Delta_r G = 0 \Rightarrow \mu_S(1) = \mu_S(2) \Rightarrow \mu_S^*(T, P) = \mu_S(T, P + \Pi, x_S)$$

30. En déduire la relation entre  $V_m$  le volume molaire du solvant,  $\Pi$  la différence de pression entre les deux compartiments et  $x_S$  la fraction molaire en solvant dans le compartiment 2.

$$\begin{aligned} \mu_S^*(T, P) = \mu_S(T, P + \Pi, x_S) &\Rightarrow \mu_S^*(T, P) = \mu_S^*(T, P) + V_m \Pi + RT \ln x_S \\ &\Rightarrow V_m \Pi + RT \ln x_S = 0 \end{aligned}$$

31. En supposant  $x_{PVC} \ll x_S$ , faire un développement limité au second ordre de  $\ln x_S$  en fonction de  $x_{PVC}$  que l'on notera  $x$  dans les calculs ci-dessous, pour alléger les notations.

$$\ln x_S = \ln(1 - x_{PVC}) \simeq -x_{PVC} - \frac{x_{PVC}^2}{2} = -x - \frac{x^2}{2}$$

<sup>3</sup> D'après Ens Lyon, second concours 2008

32. En déduire une relation entre  $x_{\text{PVC}}$ ,  $R$ ,  $T$ ,  $V_m$  et  $\Pi$ .

Avec la Q17 et la Q18, il vient

$$V_m \Pi + RT \ln(1 - x) = 0 \Rightarrow V_m \Pi = RT \left( x + \frac{x^2}{2} \right)$$

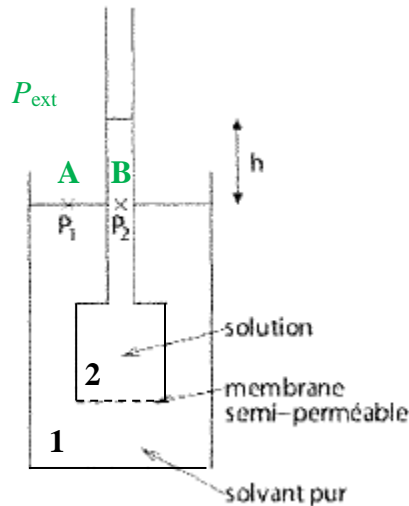
33. Exprimer alors  $\Pi$  en fonction de la concentration en soluté  $C_{\text{PVC}}$ .

$$\begin{aligned} \Pi &= \frac{RTx}{V_m} \left( 1 + \frac{x}{2} \right) = \frac{RT}{V_m} \frac{n_{\text{PVC}}}{n_S + n_{\text{PVC}}} \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{n_{\text{PVC}}}{n_S + n_{\text{PVC}}} \right) \\ &\simeq \frac{RT}{V_m} \frac{n_{\text{PVC}}}{n_S} \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{n_{\text{PVC}}}{n_S} \right) = RT \frac{m_{\text{PVC}}}{M_{\text{PVC}} V_S} \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{m_{\text{PVC}} M_S}{M_{\text{PVC}} m_S} \right) \\ &= RT \frac{m_{\text{PVC}}}{M_{\text{PVC}} V_{\text{tot}}} \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{M_S}{M_{\text{PVC}}} \frac{C_{\text{PVC}} V_{\text{tot}}}{\rho_S V_{\text{tot}}} \right) = \frac{RT}{M_{\text{PVC}}} C_{\text{PVC}} \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{M_S}{M_{\text{PVC}}} \frac{C_{\text{PVC}}}{\rho_S} \right) \end{aligned}$$

Cette formule va être utilisée pour la mesure de la masse molaire d'un PVC en solution dans la cyclohexanone à 298 K. Une série de mesures donne la hauteur d'élévation de la solution  $h$  en fonction de la concentration en PVC de la solution (voir figure 4) :

$C_{\text{PVC}}$ (g L <sup>-1</sup> )	1,00	2,00	4,00	7,00	9,00
$h$ (cm)	0,28	0,71	2,01	5,10	8,00

34. Exprimer  $\Pi$  en fonction de  $\rho_S$  et de  $g$ ,  $\rho_S$  étant la masse volumique du solvant et  $g$  la constante de pesanteur.



Considérons un point A sur la surface libre du solvant pur dans le compartiment 1 et un point B dans le compartiment 2, à la même altitude que A. On a  $P_1 = P_{\text{ext}}$  et d'après la loi fondamentale de l'hydrostatique :

$$P_2 = P_{\text{ext}} + \rho_S g h$$

Donc  $\Pi = P_2 - P_1 = \rho_S g h$ .

35. En déduire l'expression du rapport  $\frac{h}{C_{\text{PVC}}}$  en fonction, entre autres, de la masse molaire du soluté  $M_{\text{PVC}}$ .

D'après les Q19 et 20 :

$$\begin{aligned} \Pi &= \frac{RT}{M_{\text{PVC}}} C_{\text{PVC}} \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{M_S}{M_{\text{PVC}}} \frac{C_{\text{PVC}}}{\rho_S} \right) = \rho_S g h \\ \Rightarrow \frac{h}{C_{\text{PVC}}} &= \frac{RT}{\rho_S g M_{\text{PVC}}} \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{M_S}{M_{\text{PVC}}} \frac{C_{\text{PVC}}}{\rho_S} \right) \end{aligned}$$

$$\frac{h}{C_{PVC}} = \frac{RT}{\rho_S g M_{PVC}} + \frac{1}{2} \frac{RT M_S}{(M_{PVC})^2 (\rho_S)^2 g} C_{PVC}$$

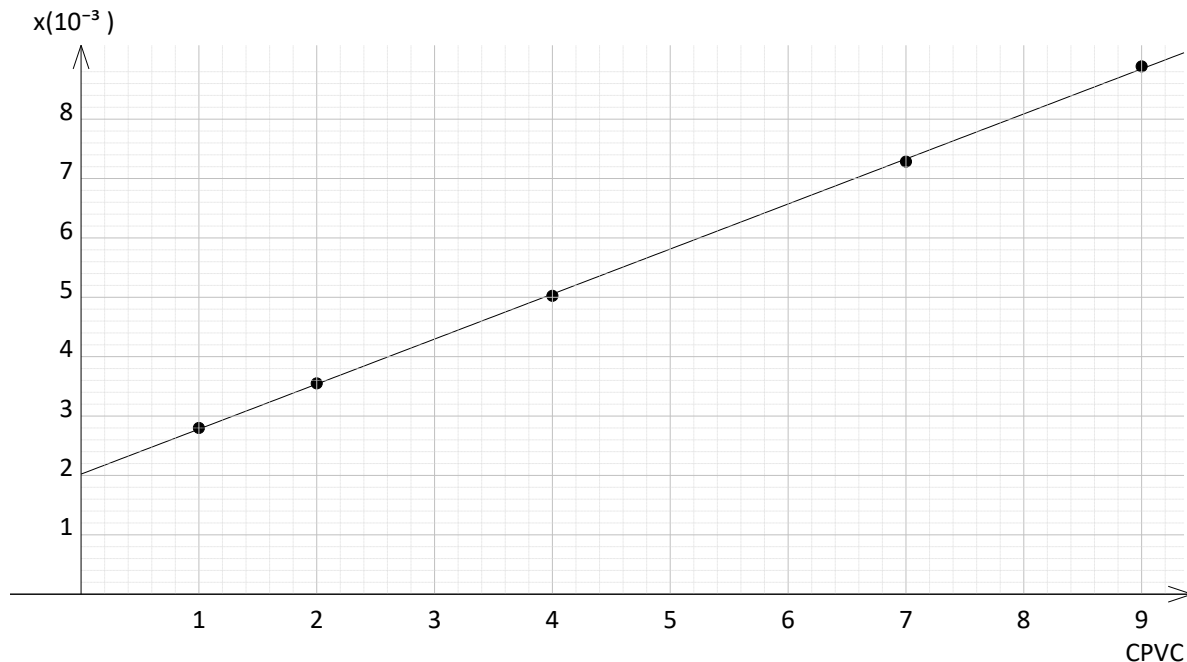
36. Comment peut-on obtenir  $M_{PVC}$  à partir des données fournies ?

On trace  $\frac{h}{C_{PVC}} = f(C_{PVC})$  qui devrait être une droite du type  $\frac{h}{C_{PVC}} = a \cdot C_{PVC} + b$ . Les hypothèses utilisées pour établir la formule de la Q21 sont valides quand  $C_{PVC} \rightarrow 0$ , on utilise l'ordonnée à l'origine  $b = \frac{RT}{\rho_S g M_{PVC}}$  pour déterminer la valeur de  $M_{PVC}$ .

37. Dédurre, en justifiant précisément, la valeur de  $M_{PVC}$  dans le cas étudié.

On exprime les données dans le système international (SI) :

$C_{PVC}$ (g L <sup>-1</sup> )	1,00	2,00	4,00	7,00	9,00
$C_{PVC}$ (kg m <sup>-3</sup> )	1,00	2,00	4,00	7,00	9,00
$h$ (cm)	0,28	0,71	2,01	5,10	8,00
$h$ (m)	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$2,01 \cdot 10^{-2}$	$5,10 \cdot 10^{-2}$	$8,00 \cdot 10^{-2}$



On trouve  $\frac{h}{C_{PVC}} = a \cdot C_{PVC} + b$  avec  $r = 0,9999004$ ,  $a = 7,58 \cdot 10^{-4} \text{ kg}^{-2} \text{ m}^7$  et  $b = 2,02 \cdot 10^{-3} \text{ kg}^{-1} \text{ m}^4$

$$b = \frac{RT}{\rho_S g M_{PVC}} \Rightarrow M_{PVC} = \frac{RT}{\rho_S g b} = \frac{8,314 \cdot 298}{980 \cdot 9,81 \cdot 2,02 \cdot 10^{-3}} = 127,6 \text{ kg mol}^{-1}$$

**Remarque :** on a déduit la valeur de  $M_{PVC}$  de la valeur de  $b = \lim_{C_{PVC} \rightarrow 0} \frac{h}{C_{PVC}}$ . **On n'aurait pas pu le faire avec la valeur de  $a$**  car expérimentalement, dès que  $C_{PVC} \neq 0$ , on observe une déviation des résultats expérimentaux par rapport à la loi

$$\frac{h}{C_{PVC}} = \frac{RT}{\rho_S g M_{PVC}} + \frac{1}{2} \frac{RT M_S}{(M_{PVC})^2 (\rho_S)^2 g} C_{PVC}$$

**Données :**

 Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 

 Constante de pesanteur :  $g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$ 

 Densité de la cyclohexanone :  $\rho_S = 0,980 \text{ g cm}^{-3}$ 

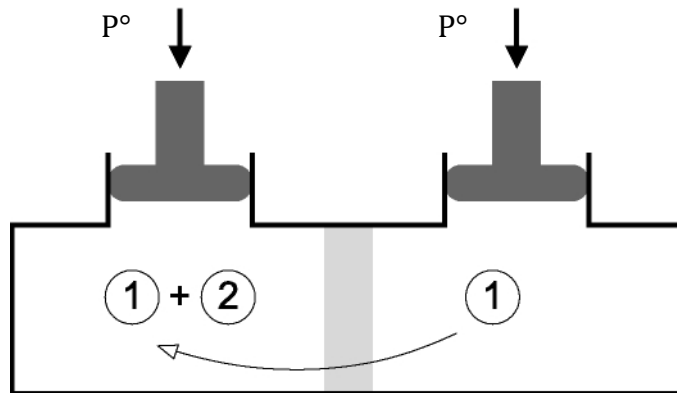
 Masses molaire ( $\text{g mol}^{-1}$ )

H	C	O
1,01	12,0	16,0

**Exercice 5 : Principe de l'osmose<sup>4</sup>**

On réalise le montage des figures 1 et 2 ci-dessous. Le compartiment de droite contient un solvant (noté 1) pur et celui de gauche contient un soluté (noté 2) en solution dans du solvant 1 avec  $x_2 \ll x_1 \Rightarrow x_1 \approx 1$ . Dans l'écriture des potentiels chimiques, on prendra l'ERCP (État de Référence Corps Pur) pour le solvant 1 et l'ERID (État de Référence Infiniment Dilué) pour le soluté 2. La température du système sera considérée comme constante et égale à 300 K. Les compartiments de gauche et de droite sont séparés par une membrane **semi-perméable** ne laissant passer que les molécules de solvant 1, et les pistons de chaque compartiment permettent d'y imposer la pression voulue. La solution dans le compartiment de gauche sera considérée comme *idéale*.

▷ **État Initial** : les pistons fixent initialement la pression  $P^\circ = 1,0 \text{ bar}$  dans chacun des deux compartiments.



**Figure 1** : Système initial (hors équilibre)

38. Expliquer pourquoi le système n'est pas à l'équilibre chimique et justifier que le système évolue de telle sorte que les molécules de solvant passent du compartiment de droite à celui de gauche.

Notons **G** le compartiment de gauche, et **D** celui de droite. Pour le solvant (= constituant 1) :

$$\mu_{1,G}(T, P^\circ, x_1) = \mu_1^*(T, P^\circ) + RT \ln(\gamma_{1,G}^* \cdot x_1) = \mu_1^*(T, P^\circ) + RT \ln(\gamma_{1,G}^* \cdot (1 - x_2))$$

Et  $\mu_{1,D}(T, P^\circ) = \mu_1^*(T, P^\circ)$  (solvant pur).

Dans le compartiment de gauche,  $x_2 \ll x_1 \Rightarrow x_1 \approx 1$  : comme on prend l'ERCP pour le solvant

<sup>4</sup> D'après Ens Paris Lyon Cachan 2008

(composant 1), on a  $\gamma_{1,G}^* \approx 1 \Rightarrow \mu_{1,G}(T, P^\circ, x_2) = \mu_1^*(T, P^\circ) + RT \ln(1 - x_2)$ .<sup>5</sup>

Considérons le passage de molécules de solvant du compartiment de droite vers celui de gauche *via* la membrane semi-perméable, modélisé par l'équation :  $1_{(D)} = 1_{(G)}$

À l'état initial,  $\Delta_r G(i) = \mu_{1,G} - \mu_{1,D} = RT \ln(1 - x_2) < 0$  donc ce système *n'est pas initialement* à l'équilibre chimique. D'après le critère thermodynamique d'évolution spontanée à  $T$  et  $P$  constantes :

$$\Delta_r G(i) \cdot d\xi < 0.$$

$\Delta_r G(i) < 0 \Rightarrow d\xi > 0$  *i.e.* le système évolue dans le *sens direct i.e.* des molécules de solvant passent du compartiment de droite à celui de gauche, ce qui doit faire monter le piston de gauche.

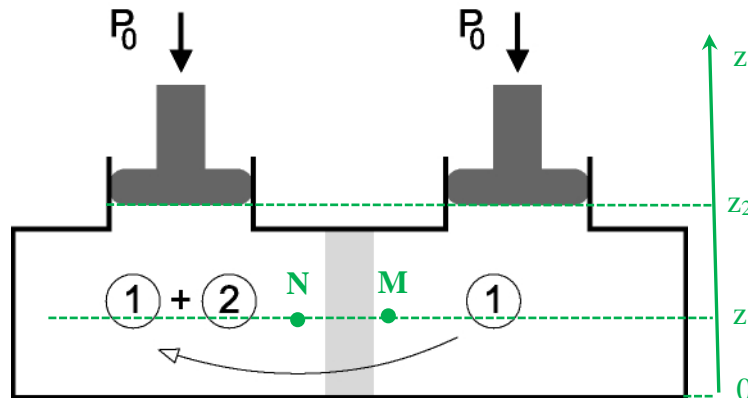
**Remarque importante :**

L'énoncé suppose que la pression est uniforme et vaut  $P^\circ = 1,0$  bar dans les deux compartiments.

Dans une approche plus rigoureuse, on considère que la pression dans les deux compartiments suit la *loi fondamentale de l'hydrostatique* :  $\vec{\text{grad}}P = \rho \vec{g} = -\rho g \vec{z}$  (cf. schéma ci-dessous).

Considérons deux points **M** (compartiment de droite) et **N** (compartiment de gauche) *de part et d'autre de la membrane semi-perméable et à la même altitude*, on a donc :

$$\begin{aligned} P_M - P^\circ &= P_N - P^\circ = -\rho g(z_1 - z_2) \\ \Rightarrow P_M &= P_N = P^\circ + \rho g(z_2 - z_1) = P^\circ + \rho gh \end{aligned}$$



Dans ce cas, le raisonnement précédent devient :

$$\begin{aligned} \Delta_r G(i) &= \mu_{1,G}(N) - \mu_{1,D}(M) = \mu_1^*(T, P^\circ + \rho gh) + RT \ln(1 - x_2) - \mu_1^*(T, P^\circ + \rho gh) \\ &= RT \ln(1 - x_2) < 0 \end{aligned}$$

On trouve donc, et fort heureusement, le même résultat que précédemment.

▷ **État Final** : pour s'opposer à la montée du liquide dans le compartiment de gauche, on applique une surpression  $\Pi$  qui est appelée *pression osmotique*.

<sup>5</sup> Dans cette étude, on n'utilise pas le fait qu'on prend l'ERID (État de Référence Infiniment Dilué) pour le soluté.

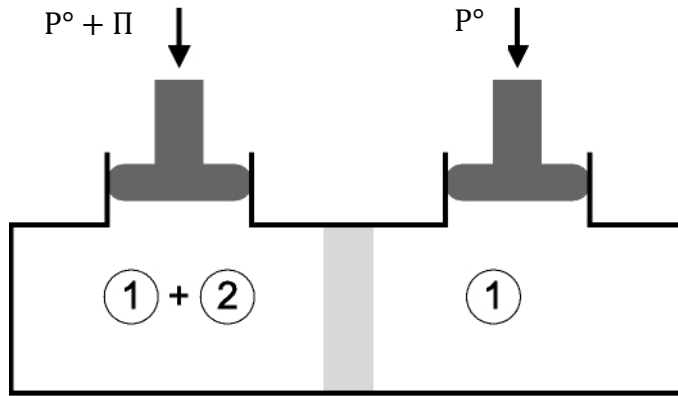


Figure 2 : Système final à l'équilibre chimique

39. Exprimer  $\Pi$  en fonction de  $x_2$  et de  $V_{m,1}$ , le volume molaire du solvant, en supposant que  $\Pi \ll P^\circ$ .

Le passage de molécules de solvant du compartiment de droite à celui de gauche via la membrane semi-perméable est modélisé par l'équation :  $1_{(D)} = 1_{(G)}$ . Le système est à l'équilibre chimique si  $\Delta_r G = \mu_{1,G} - \mu_{1,D} = 0$ . Soit :  $\mu_{1,G}(T, P^\circ + \Pi, x_2) = \mu_1^*(T, P^\circ)$

$$\Rightarrow \mu_1^*(T, P^\circ + \Pi) + RT \ln(1 - x_2) = \mu_1^*(T, P^\circ)$$

$$\Rightarrow \mu_1^*(T, P^\circ) + \int_{P^\circ}^{P^\circ + \Pi} V_{m,1} dP + RT \ln(1 - x_2) = \mu_1^*(T, P^\circ)$$

On suppose que  $\Pi \ll P^\circ$ , donc  $V_{m,1}$  est constant entre  $P^\circ$  et  $P^\circ + \Pi$  et donc :

$$\Pi \cdot V_{m,1} + RT \cdot \ln(1 - x_2) = 0 \Rightarrow \Pi = \frac{-RT \ln(1 - x_2)}{V_{m,1}} \simeq \frac{RT x_2}{V_{m,1}}$$

40. Exprimer  $\Pi$  en fonction de  $C_2$ , la concentration molaire volumique en soluté 2 dans le compartiment gauche.

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \text{ et } C_2 = \frac{n_2}{V_{\text{tot}}} \text{ or } n_2 \ll n_1 \text{ donc } x_2 \simeq \frac{n_2}{n_1} \text{ et } V_{\text{tot}} \simeq n_1 V_{m,1} \Rightarrow C_2 \simeq \frac{n_2}{n_1 V_{m,1}} = \frac{x_2}{V_{m,1}} :$$

$$\Rightarrow x_2 \simeq C_2 V_{m,1} \Rightarrow \Pi = \frac{RT x_2}{V_{m,1}} = RT C_2$$

41. Les mesures expérimentales montrent que  $\Pi = \Phi R T C_2$ . Quelle est la signification physique du coefficient osmotique  $\Phi$  ?

Le coefficient osmotique  $\Phi$  traduit la déviation du comportement d'un solvant par rapport à un comportement idéal (que l'on observe expérimentalement dès que l'on s'écarte de  $C \rightarrow 0$ ).

42. Exprimer le potentiel chimique du solvant dans une solution où le soluté 2 est dissous avec une fraction molaire  $x_2$ , sous la pression  $P^\circ$  puis démontrer que  $\mu_1(T, P^\circ, x_2) = \mu_1^*(T) - \Phi R T V_{m,1} C_2$ . On supposera que  $\Pi \ll P^\circ$  et que donc  $\gamma_{1,G}^*$  ne varie pas à  $x_2$  constant lorsque la pression varie de  $P^\circ$  à  $P^\circ + \Pi$ .

Le potentiel chimique du solvant dans une solution où le soluté 2 est dissous avec une fraction molaire  $x_2$ , sous la pression  $P^\circ$  a pour expression :

$$\mu_1(T, P^\circ, x_2) = \mu_1^*(T, P^\circ) + RT \ln(1 - x_2)$$

L'équilibre chimique, pour le passage de molécules de solvant du compartiment de droite à

celui de gauche *via* la membrane semi-perméable, dont l'équation s'écrit  $1_{(D)} = 1_{(G)}$ , implique que  $\Delta_r G = \mu_{1,G} - \mu_{1,D} = 0$  soit :

$$\begin{aligned} \mu_{1,G}(T, P^\circ + \Pi, x_2) &= \mu_{1,D}(T, P^\circ) \\ \Rightarrow \mu_1^*(T, P^\circ + \Pi) + RT \ln(1 - x_2) &= \mu_1^*(T, P^\circ) \\ \Rightarrow \mu_1^*(T, P^\circ) + \Pi V_{m,1} + RT \ln(1 - x_2) &= \mu_1^*(T, P^\circ) \\ \Rightarrow \mu_1(T, P^\circ, x_2) + \Pi V_{m,1} &= \mu_1^*(T, P^\circ) \\ \Rightarrow \mu_1(T, P^\circ, x_2) &= \mu_1^*(T, P^\circ) - \Pi V_{m,1} = \mu_1^*(T, P^\circ) - \Phi RT V_{m,1} C_2 \end{aligned}$$