

EXERCICES : OSMOSE et autres applications

Exercice 1

L'osmométrie est la mesure des masses molaires des corps en solution à partir de la pression osmotique. La technique est souvent utilisée pour les macromolécules (protéines, polymères...). Le dispositif est constitué de deux compartiments : le compartiment A contient uniquement un solvant, alors que le compartiment B contient ce même solvant et un soluté non ionique (on suppose le mélange idéal). Ces compartiments sont séparés par une membrane semi-perméable, qui laisse passer les molécules de solvant, mais pas celles du soluté étudié.

1. Initialement, les niveaux de liquide dans A et B sont identiques. La température du système est maintenue constante, $T = 25^\circ\text{C}$.

a) Rappeler l'expression du potentiel chimique d'un constituant d'un mélange idéal, en tenant compte de la dépendance du potentiel chimique avec la pression, que l'on rappellera aussi.

b) Expliquer, en raisonnant sur le potentiel chimique du solvant, pourquoi il est impossible que les pressions soient identiques dans les deux compartiments.

On constate que le solvant traverse la membrane de A vers B. Quand le transfert de matière cesse, on observe une dénivellation h entre les surfaces libres des deux compartiments. Ainsi, à une même profondeur, les pressions P_A et P_B dans chacun des compartiments sont différentes.

La surpression $P_B - P_A$ est appelée pression osmotique et notée π .

En supposant la masse volumique ρ du fluide identique dans les deux compartiments, π peut être reliée à h par la relation fondamentale de la statique des fluides : $\pi = \rho g h$.

2. Donner la condition d'équilibre en termes de potentiel chimique. En déduire une relation entre la pression osmotique π , le volume molaire V_m du solvant, supposé indépendant de la pression, et la fraction molaire $x_{\text{solvant,B}}$ du solvant dans le compartiment B à l'équilibre.

3. En considérant la solution comme très diluée, montrer que $\pi V = nRT$, où n est la quantité de matière du soluté et V le volume de la solution dans le compartiment B.

4. Application : à $T = 293\text{K}$, une solution aqueuse d'une protéine extraite de sang de bœuf de concentration massique $c_m = 30\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ conduit à une dénivellation $h = 13,7\text{cm}$ lors de l'étude osmométrique. En déduire la masse molaire de la protéine.

Données : $\rho_{\text{eau}} = 1\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$ et $g = 9,81\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$

Exercice 2

Deux compartiments séparés par une membrane semi perméable parfaite contiennent :

- Compartiment 1 : une solution aqueuse contenant de l'urée et 5,58 g/l de NaCl
- Compartiment 2 : une solution aqueuse de glucose à 54 g/l

Après quelques instants on constate qu'une pression hydrostatique de 0,246 atm due à une dénivellation s'exerce sur le compartiment 2.

- Expliquer ce qui s'est passé pendant ces quelques instants et calculer la concentration pondérale initiale de l'urée.

On donne : $1\text{atm} = 10^5\text{Pa}$ $R = 8,32\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot^\circ\text{K}^{-1}$ $T = 27^\circ\text{C}$ $M_{\text{urée}} = 60\text{g/mol}$

$M_{\text{glucose}} = 180\text{g/mol}$

$M_{\text{NaCl}} = 58,5\text{g/mol}$

Exercice 3

On dissout dans l'éther E, de formule $(C_2H_5)_2O$, un composé organique A de formule brute $(C_{11}H_{18}O)_n$, n étant un entier. La solution obtenue sera considérée comme idéale. L'expérience est menée à température constante $T=293K$.

Soient les deux équilibres

$$\begin{array}{ll} A^*_{liq} = A^*_{vap} & (1) \\ A_{liq} = A_{vap} & (2) \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{où * signifie pur} \\ \text{pour } A_{liq} \text{ en solution idéale et } A_{vap} \text{ dans un mélange de gaz parfaits} \end{array}$$

- 1) Ecrire la condition d'équilibre pour A dans les deux cas, en fonction des potentiels chimiques.
- 2) En déduire que la pression P_A en équilibre (2) vérifie $P_A = x_A^{liq} \cdot P_A^*$ et que de même $P_E = x_E^{liq} \cdot P_E^*$. Comment s'appellent P_A^* et P_E^* ?

Cette loi, qui relie la pression en vapeur à l'équilibre au-dessus d'un mélange liquide idéal, s'appelle la **loi de Raoult**.

- 3) Exprimer la pression totale P de la vapeur, en équilibre avec le liquide, en fonction de la fraction molaire x_A de A dans la phase liquide, de P_A^* et P_E^* , pressions de vapeur saturante de A et de E.

A la température de l'expérience, on peut négliger P_A^* devant P_E^* .

- 4) Exprimer, en fonction de x_A , la variation relative de la pression de la vapeur qui surmonte l'éther quand on dissout A dans l'éther.

On dissout à $20^\circ C$, 10g de A dans 100g d'éther. On donne à $20^\circ C$, $P_E^* = 440,0 \text{ mmHg}$. On mesure la pression de vapeur de la solution et on trouve $P = 433,6 \text{ mmHg}$.

- 5) Déduire de cette mesure, la masse molaire du composé organique A ainsi que la valeur de l'entier n.

(Cette technique s'appelle **tonométrie** : on mesure une pression de vapeur pour analyser la solution liquide)

Exercice 4 (questions ouvertes)

EXPERIENCES SIMPLISSIMES :

Prenons de l'eau distillée et refroidissons : les cristaux de glace se forment à $0^\circ C$

Prenons de l'eau distillée et chauffons : l'ébullition se produit à $100,16^\circ C$

Recommençons avec de l'eau salée :

Refroidissons : les cristaux de glace se forment à une température $< 0^\circ C$. Selon la quantité de sel introduite, on peut ne pas obtenir la formation de glace avant $-16^\circ C$. Si on isole les cristaux de glace, on constate qu'ils sont constitués d'eau douce, et donc de H_2O pure.

Chauffons : l'ébullition se produit à $T > 100^\circ C$. Selon la quantité de sel introduite, la température peut s'élever jusqu'à $104^\circ C$ avant l'ébullition. Si on recueille la vapeur produite par condensation, c'est de l'eau douce, soit H_2O pure.

- 1- Justifier, à l'aide d'un schéma donnant les variations du potentiel chimique du solvant avec T, que les températures de fusion et d'ébullition ont respectivement diminué et augmenté, par introduction d'un soluté.
- 2- Montrer que pour des solutions très diluées, les variations (alors très faibles) des températures d'ébullition et de cristallisation sont des propriétés colligatives, ne dépendant que de l'enthalpie de changement d'état, et de la température T^* de changement d'état du solvant utilisé.