

Chapitre TRF 12

Application du second principe

Sommaire

I. Enthalpie libre G

- I.1. Rappels sur l'enthalpie H
- I.2. Rappels sur l'entropie S
- I.3. Construction de l'enthalpie libre G

II. Expressions du potentiel chimique μ

- II.1. Définition du potentiel chimique
- II.2. Expression dans le cas du gaz parfait
- II.3. Expression dans d'autres cas modèles

III. Utilisations du potentiel chimique μ

- III.1. Evolution, équilibre et potentiel chimique
 - III.2. Condition d'équilibre de phases
 - III.3. Pression osmotique
-

I. Enthalpie libre G

I.1. Rappels sur l'enthalpie H

Le cours de physique PCSI introduit les concepts d'énergie interne U et d'enthalpie H , dont la variation au cours d'une transformation infinitésimale d'un système fermé, de composition fixe, au repos, s'exprime à l'aide du premier principe de la thermodynamique :

$$\begin{aligned}dU &= \delta W + \delta Q \\dH &= \delta W' + \delta Q\end{aligned}$$

avec δW le travail élémentaire des forces non conservatives, δQ le transfert thermique élémentaire et $\delta W'$ le travail élémentaires des forces non conservatives autres que celles de pression. Cette deuxième relation a servi de base au chapitre TRF 11.

Application 1 Rappeler l'utilisation faite dans le chapitre TRF 11.

I.2. Rappels sur l'entropie S

L'entropie S a été introduite dans le cours de physique PCSI en l'associant au concept de désordre statistique, et de micro-états. La formule de Boltzmann stipule que l'entropie S est proportionnelle à $\ln(\Omega)$ avec Ω le nombre de micro-états : $S = k_B \ln(\Omega)$ avec k_B constante de Boltzmann.

Considérons par exemple deux grilles de N cases chacune, symbolisant deux extraits de phases solides parfaitement organisées. La grille 1 contient N_A espèces A , une par case. De même pour la grille 2, contenant N_B espèces B , une par case. Considérons maintenant le mélange des deux espèces sur une grille de $N_A + N_B$ cases. Il existe alors $\binom{N_A + N_B}{N_A}$ manière de disposer les espèces dans les cases.

Application 2 Appliquer au cas $N_A = N_B = 2$ et représenter toutes les dispositions possibles.

Le mélange s'accompagne donc d'une variation d'entropie : il existe plus de micro-états après le mélange, donc l'entropie a augmenté au cours du mélange.



Complément

D'un point de vue quantitatif :

$$\Delta S_m = S_{A+B} - S_A - S_B = k_B \ln(6) - k_B \ln(1) - k_B \ln(1) = k_B \ln(6) > 0$$

D'après le second principe de la thermodynamique, la variation d'entropie pour une transformation infinitésimale dans un système fermé est :

$$dS = \delta S_{\text{éch.}} + \delta S_{\text{créa.}} = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{créa.}}$$

avec $\delta S_{\text{éch.}}$ l'entropie élémentaire d'échange, δQ le transfert thermique élémentaire et $\delta S_{\text{créa.}}$ l'entropie élémentaire de création, telle que $\delta S_{\text{créa.}} \geq 0$.

Application 3 Indiquer une conséquence du fait que la variation d'entropie lors du mélange est positive.

I.3. Construction de l'enthalpie libre G

Les effets énergétiques / enthalpiques ont tendance à organiser la matière, alors que les effets entropiques au contraire la désorganise. Pour tenir compte de ces deux effets antagonistes, il est nécessaire de raisonner sur une nouvelle grandeur qui tient simultanément compte de ces deux effets.

♥ A retenir

L'enthalpie libre G est définie à partir de l'enthalpie H , l'entropie S et la température T par la relation :

$$G = H - TS$$

Exprimons la différentielle dG en fonction d'autres variables :

$$\begin{aligned} dG &= d(H - TS) && \text{définition de } G \\ &= dH - TdS - SdT && \text{propriétés des différentielles} \\ &= d(U + PV) - TdS - SdT && \text{définition de } H \\ &= dU + PdV + VdP - TdS - SdT && \text{propriétés des différentielles} \end{aligned}$$

L'expression de la différentielle dU dépend elle-même des mêmes autres variables (P, V, S, T).

♥ A retenir

Première identité thermodynamique pour un système fermé de composition fixe :

$$dU = -PdV + TdS$$

Application 4 Obtenir l'expression de dH (seconde identité thermodynamique) et de dG pour un système fermé de composition fixe.

♥ A retenir

Deuxième identité thermodynamique pour un système fermé de composition fixe :

$$dH = VdP + TdS$$

🔍 Remarque

La première identité thermodynamique peut se retrouver dans le cas d'une transformation isobare réversible sans travaux autres que ceux des forces de pression. En effet d'après le premier principe $dU = \delta W + \delta Q$, dans les conditions précédentes $\delta W = -PdV$ et d'après le second principe pour une transformation réversible $\delta Q = TdS$. Attention néanmoins cette identification terme à terme ne peut s'effectuer qu'avec ces hypothèses.

♥ A retenir

Différentielle de l'enthalpie libre pour un système fermé de composition fixe :

$$dG = VdP - SdT$$

⚠ Attention !

Vigilance sur les signes +/- et sur ce qui est dans chaque terme de la différentielle ($VdP \neq PdV$).

🔍 Remarque

Penser à vérifier "l'homogénéité différentielle" : chaque terme dans la somme doit contenir un élément différent dX .

Chaque terme dans l'expression de la différentielle fait apparaître deux grandeurs conjuguées : le volume V est toujours associé à la pression P , l'entropie S à la température T . Ces paires associent une grandeur dont la valeur est indépendante de l'étendue du système, dite grandeur intensive (P, T) à une grandeur proportionnelle à l'étendue du système, dite extensive (V, S).

Application 5 Quelles sont les variables intensives et les variables extensives dans l'équation d'état des gaz parfaits ? La relation est-elle cohérente de ce point de vue ?

Application 6 Parmi les relations suivantes, lesquelles sont nécessairement fausses ?

a) $dU = TdS - PdV$

b) $dU = PdS + TdV$

c) $dU = TS - PV$

d) $dU = SdT + VdP$

II. Expressions du potentiel chimique μ

II.1. Définition du potentiel chimique

La première identité thermodynamique montre que l'énergie interne U est une grandeur adaptée pour les transformations isochores ($V = \text{constante}$, $dV = 0$) et isentropiques ($S = \text{constante}$, $dS = 0$). Dans ce cas l'énergie interne U est conservée.

L'énergie interne est une grandeur dont les variables naturelles sont le volume et l'entropie.

Application 7 Préciser les variables naturelles pour l'enthalpie.

♥ A retenir

L'enthalpie libre est une grandeur dont les variables naturelles sont la pression et la température, grandeurs bien contrôlées par le chimiste, qui exploitera donc cette grandeur.

Il est possible de relier les grandeurs apparaissant dans une forme différentielle à l'aide de dérivées partielles. En effet, si l'énergie interne U est une grandeur adaptée aux variables V et S ($U = f(V, S)$), il est possible d'écrire :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$ est la dérivée partielle de l'énergie interne U par rapport à l'entropie S , à volume V fixé. Le symbole ∂ signifie qu'il s'agit d'une dérivée partielle, il doit être écrit au numérateur et au dénominateur à la place de l'habituel d utilisé pour les fonctions d'une seule variable. Il se prononce " d rond ". La dérivée partielle précédente se lit ainsi : " dérivée partielle de l'énergie interne par rapport à l'entropie, à volume constant " (ce qui est plus élégant que " d-rond-U-sur-d-rond-S à V fixé ").

Attention !

Il est impératif d'être rigoureux sur les notations : bien utiliser ∂ au lieu de d , tracer de grandes parenthèses et préciser en indice, à l'extérieur des parenthèses, les variables fixées.

Par unicité de la forme différentielle, $\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = -P$ et $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = T$.

De la même manière pour l'enthalpie libre G :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP$$

et

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

Application 8 Ecrire la forme différentielle avec dérivées partielles pour l'enthalpie H , et identifier terme à terme.

Dans le cas d'un système de composition variable, des termes supplémentaires en dn_i doivent être ajoutés :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i$$

A retenir

Le potentiel chimique μ_i d'une espèce est la dérivée partielle de l'enthalpie libre par rapport à la quantité de matière de cette espèce, à autres paramètres fixés :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

D'une certaine manière, le potentiel chimique quantifie la contribution de chaque espèce à l'enthalpie libre G . En effet, la variation de la quantité de matière n_1 de dn_1 à température, pression, et autres quantités de matière fixées (donc $dT = 0$ K, $dP = 0$ bar et $dn_{i \neq 1} = 0$ mol) entraîne une variation de l'enthalpie $dG = \mu_1 dn_1$. Par ailleurs :

♥ A retenir

L'enthalpie libre G d'un système peut se calculer à l'aide des potentiels chimiques μ_i (relation dite d'Euler) :

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$

Application 9 Soit un système constitué de dibrome à l'état liquide, de dibrome à l'état gazeux et d'air, considéré comme un mélange de dioxygène et de diazote. Exprimer l'enthalpie libre totale du système, ainsi que sa variation infinitésimale.

II.2. Expression dans le cas du gaz parfait

Les propriétés de la fonction enthalpie libre $G = f(T, P, n_i)$ permettent la permutation des dérivées partielles :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}}\right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} = V_{m,i}$$

avec $V_{m,i}$ appelé volume molaire partiel.

Pour une espèce gaz parfait pur, le volume molaire partiel s'exprime à l'aide de l'équation d'état des gaz parfaits :

$$V_{m,i} = \frac{RT}{P}$$

Application 10 Retrouver cette relation.

L'intégration de la relation $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_T = \frac{RT}{P}$ entre une pression de référence appelée pression standard P° et une pression P quelconque fournit :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i(T, P^\circ) + RT \ln \left(\frac{P}{P^\circ}\right)$$

En notant $\mu_i^\circ(T) = \mu_i(T, P^\circ)$:

♥ A retenir

Potentiel chimique d'une espèce en gaz parfait pur :

$$\mu_{i \text{ GP pur}}(T, P) = \mu_{i \text{ GP pur}}^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P^\circ}\right)$$

avec $\mu_{i \text{ GP pur}}^\circ(T)$ le potentiel chimique de cette même espèce en gaz parfait pur à la pression standard $P^\circ = 1,0 \text{ bar}$, appelé potentiel chimique standard.

Nous disons alors que l'**état standard** correspondant à un GP pur est ce même gaz parfait pur à la pression standard. Cette notion d'état standard est au coeur de la définition des potentiels chimiques : il s'agit de l'état choisi comme référence pour l'échelle des potentiels chimiques.

 **Attention !**

Il n'y a pas de température standard, il y a donc un état standard pour chaque température.

 **Remarque**

Les quantités de matière n_i sont omises car pour un gaz parfait pur en système fermé une seule espèce est présente et sans variation de quantité de matière.

Pour un gaz parfait en mélange, la pression est remplacée par la pression partielle, par construction de celle-ci.

 **A retenir**

Potentiel chimique d'une espèce en mélange de gaz parfait :

$$\mu_{i \text{ mélange idéal GP}}(T, P) = \mu_{i \text{ mélange idéal GP}}^{\circ}(T) + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^{\circ}} \right)$$

avec $\mu_{i \text{ mélange idéal GP}}^{\circ}(T)$ le potentiel chimique de cette même espèce en gaz parfait pur à la pression standard $P^{\circ} = 1,0 \text{ bar}$, appelé potentiel chimique standard. L'état standard correspondant à un gaz au sein d'un mélange idéal de GP est le gaz parfait pur à la pression standard.

D'après la loi de Dalton, cette relation peut aussi être écrite :

$$\begin{aligned} \mu_{i \text{ mélange idéal GP}}(T, P) &= \mu_{i \text{ mélange idéal GP}}^{\circ}(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P^{\circ}} \right) + RT \ln (x_i^{\text{gaz}}) \\ &= \mu_i^*(T, P) + RT \ln (x_i^{\text{gaz}}) \end{aligned}$$

en notant $\mu_i^*(T, P)$ le potentiel chimique de l'espèce en gaz parfait pur dans les mêmes conditions. Cette dernière expression est dite avec "référence corps pur".

Le fait de passer d'un corps pur à un mélange idéal entraîne donc l'introduction d'un terme supplémentaire $RT \ln x_i$.

 **Complément**

Dans le cas des mélanges non-idéaux, il faut ajouter un autre terme à l'expression du potentiel chimique, faisant intervenir une grandeur appelée coefficient de fugacité pour un gaz, pour décrire l'écart à l'idéalité. Cette étude n'est pas au programme.

II.3. Expression dans d'autres cas modèles

L'expression du potentiel chimique d'un constituant en phase condensée, c'est-à-dire d'un solide ou d'un liquide, est obtenu par analogie de forme avec celle pour une espèce en phase gazeuse. L'abréviation conventionnelle pour "phase condensée" est "cd", ainsi en référence corps pur :

$$\mu_{i, \text{ cd idéale}}(T, P, \text{compo.}) = \mu_{i, \text{ cd pure}}^*(T, P) + RT \ln (x_i^{\text{cd}})$$

En pratique, le potentiel chimique d'une phase condensée varie beaucoup moins en fonction de la pression que le potentiel chimique d'un gaz.

♥ A retenir

Pour une espèce en phase condensée, en considérant le volume molaire constant :

$$\mu_{i, \text{cd pure}}^*(T, P) = \mu_{i, \text{cd pure}}^*(T, P^\circ) + V_m \times (P - P^\circ)$$

Cette variation avec la pression est souvent négligée, et le potentiel chimique du corps pur se réduit au potentiel standard :

$$\mu_{i, \text{cd pure}}^*(T, P) \approx \mu_{i, \text{cd pure}}^\circ(T)$$

Ainsi :

$$\mu_{i, \text{cd idéale}}(T, P, \text{compo.}) = \mu_{i, \text{cd pure}}^\circ(T) + RT \ln(x_i^{\text{cd}})$$

soit :

$$\mu_{i, \text{mélange liquide idéal}}(T, P, \text{compo.}) = \mu_{i, \text{liquide pur}}^\circ(T) + RT \ln(x_i^{\text{liq}})$$

$$\mu_{i, \text{mélange solide idéal}}(T, P, \text{compo.}) = \mu_{i, \text{solide pur}}^\circ(T) + RT \ln(x_i^{\text{sol}})$$

Lorsque $x_i^{\text{liq}} = 1$ ou $x_i^{\text{sol}} = 1$, il s'agit du cas du corps pur. Cette fois-ci l'état standard est le corps pur liquide ou solide, à la pression standard.

L'expression précédente pour le potentiel chimique d'une phase liquide présente toutefois un inconvénient dans le cas des mélanges particuliers, mais courants, que sont les solutions. Dans cette situation une espèce est présente en faible quantité, le soluté, en présence d'une espèce majoritaire, le solvant. Dans ce cas, la solution est habituellement décrite par la concentration molaire $C_{\text{soluté}} = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}}$ du soluté, et non par sa fraction molaire.

Application 11 Calculer la fraction molaire en ion iodure d'une solution aqueuse d'iodure de potassium de concentration $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Données : densité de l'eau à 25 °C : $d = 1,0$, masse molaire de l'eau : $M = 18,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

🔍 Remarque

La concentration molaire n'est en outre pas un bon outil pour les descriptions thermodynamiques, car le volume de la solution dépend de la température et de la pression, ce qui explique la formulation en terme de fraction molaire.

La difficulté majeure est de trouver un état de référence qui permette de conserver une formulation du potentiel chimique analogue aux précédentes. Le solvant se comporte presque comme un corps pur car chaque molécule de solvant est en pratique entourée d'autres molécules de solvant plutôt que de soluté. Ce n'est pas le cas du soluté, qui est entouré de molécules de solvant. Pour le soluté, la référence corps pur n'est donc pas appropriée.

Pour un soluté, l'objectif est de définir un état de référence μ_i^{ref} qui permette d'écrire le potentiel chimique sous la forme :

$$\mu_{i, \text{solution}}(T, P, \text{compo.}) = \mu_i^{\text{ref}}(T, P) + RT \ln\left(\frac{C_i}{C^\circ}\right)$$

avec C° la concentration standard, conventionnellement égale à $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. D'après l'expression précédente, en prenant une concentration molaire $C_i = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: $\mu_{i, \text{solution}}(T, P, \text{compo.}) = \mu_i^{\text{ref}}(T, P)$. Le potentiel chimique de référence est donc celui du soluté à la concentration standard.

Cependant, lorsque la concentration (molaire) en soluté est trop importante, le potentiel chimique ne peut s'écrire sous cette forme. Il faut introduire un coefficient correctif. Pour pouvoir caractériser ce coefficient, il faut choisir un état de référence dans lequel les interactions entre molécules de soluté puissent être négligées, ce qui correspond au cas d'une solution infiniment diluée. Ceci sera précisé en ajoutant le symbole ∞ à la notation de l'état de référence. Le dernier point est que le potentiel chimique de cet état de référence dépend peu de la pression puisqu'une solution est une phase condensée. Ainsi :

$$\mu_{i, \text{solution}}(T, P, \text{compo.}) = \mu_i^{\circ, \infty}(T) + RT \ln \left(\frac{C_i}{C^\circ} \right)$$

L'état standard est le soluté à la concentration de $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, mais se comportant comme dans une solution infiniment diluée, à la pression standard. Cet état est en pratique totalement irréaliste puisqu'une solution à $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ n'est pas infiniment diluée, mais nécessaire pour conserver une forme unifiée du potentiel chimique dans des circonstances qui dépassent le cadre du programme.

♥ A retenir

L'expression du potentiel chimique d'une espèce présente une forme unifiée :

- Gaz parfait au sein d'un mélange parfait de gaz :

$$\mu_{\text{GP } i \text{ en mélange idéal}}(T, P, \text{compo.}) = \mu_{\text{GP } i \text{ pur}}^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^\circ} \right)$$

Etat standard : gaz parfait pur à la pression standard.

- Constituant d'un mélange idéal en phase condensée :

$$\mu_{i, \text{cd idéale}}(T, P, \text{compo.}) = \mu_{i, \text{cd pure}}^\circ(T) + RT \ln (x_i^{\text{cd}})$$

Etat standard : corps pur à la pression standard.

- Soluté infiniment dilué :

$$\mu_{i, \text{solution}}(T, P, \text{compo.}) = \mu_i^{\circ, \infty}(T) + RT \ln \left(\frac{C_i}{C^\circ} \right)$$

Etat standard : soluté à la concentration de $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, se comportant comme dans une solution infiniment diluée, à la pression standard.

- Les corps purs se retrouvent en remplaçant P_i par P et x_i^{cd} par 1.
- Le solvant de la solution se comporte comme un constituant liquide pur.

Application 12 Exprimer le potentiel chimique du dibrome gazeux, au sein d'un mélange de gaz considéré comme parfait.

Ce travail sur la forme de l'expression du potentiel chimique permet d'avoir une relation générale de la forme

$$\mu_i(T, P, \text{compo.}) = \mu_i^{\circ(\infty)}(T) + RT \ln(a_i)$$

avec a_i l'**activité** de l'espèce i : pression partielle P_i pour un gaz, fraction molaire x_i pour un constituant d'une phase condensée quelconque et concentration molaire C_i pour un soluté très dilué. En outre le cas des corps purs et du solvant se retrouve en prenant $a_i = 1$ en phases condensées. Pour un gaz pur, l'activité est la pression totale P . Le symbole ∞ dans le cas des solutés infiniment dilués sera omis dans la suite, pour ne pas surcharger les écritures.

♥ A retenir

Le potentiel chimique s'écrit de manière générale sous la forme :

$$\mu_i(T, P, \text{compo.}) = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln(a_i)$$

avec a_i l'activité du constituant, dont l'expression dépend de l'état physique.

III. Utilisations du potentiel chimique μ

III.1. Evolution, équilibre et potentiel chimique

Considérons le cas classique d'une transformation qui s'effectue à température et pression fixées, sans apport extérieur d'énergie autre que le travail des forces de pression (le travail lié à la variation de volume pour maintenir la pression constante). D'après le premier principe $\Delta H = Q$. D'après le second principe de la thermodynamique, $\Delta S = S_{\text{échangée}} + S_{\text{création}} = \frac{Q}{T} + S_{\text{création}} \leq \frac{Q}{T}$. La situation d'égalité se produit pour une transformation réversible, c'est-à-dire à l'équilibre chimique. En combinant ces relations, nous obtenons : $\Delta H \leq T\Delta S$, soit :

$$\Delta H - T\Delta S = \Delta(H - TS) = \Delta G \leq 0$$

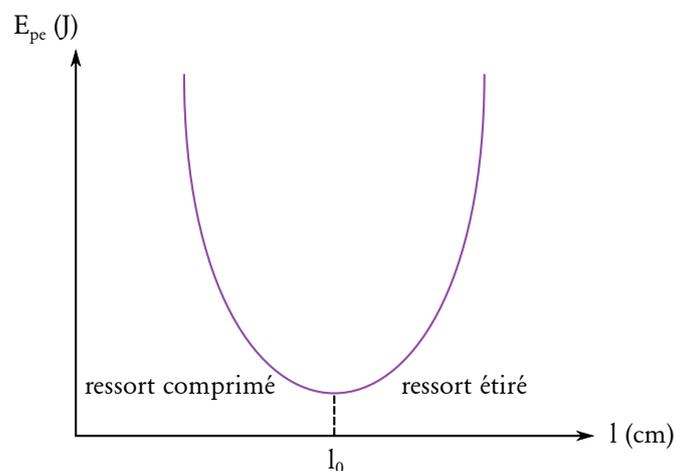
♥ A retenir

L'enthalpie libre G décroît lors d'une évolution spontanée, et est extrémale (minimale ou maximale) à l'équilibre. Elle est minimale pour un équilibre stable et maximale pour un équilibre instable, c'est-à-dire un équilibre qui est rompu par une perturbation extérieure. Ceci forme la condition d'évolution et la condition d'équilibre pour l'enthalpie libre.

🔍 Remarque

Le sens d'évolution est bien imposé par le sens de variation de l'entropie, conformément au second principe.

Un parallèle peut être effectué avec la mécanique, ou d'autres domaines de la physique. Lors de la chute libre d'un corps, son altitude diminue, donc son énergie potentielle de pesanteur diminue. La position finale est celle d'altitude la plus faible, donc d'énergie potentielle de pesanteur minimale. Une masse accroché à un ressort, sur un plan horizontal, sera finalement placée de manière à ce que la longueur du ressort soit la longueur à vide l_0 . Cela permet de minimiser l'énergie potentielle élastique. L'approche énergétique de la mécanique permet donc de trouver les positions d'équilibre en cherchant les minima de l'énergie potentielle.



L'approche énergétique renseigne également sur le sens d'évolution du système pour atteindre une position d'équilibre stable. Si la longueur d'un ressort est inférieure à sa longueur à vide, c'est-à-dire si le ressort est comprimé, il n'est pas dans une situation d'équilibre (s'il n'y a pas d'autres forces qui s'exercent sur la masse accrochée en bout de ressort). Le ressort possède un excédent d'énergie, puisqu'il y a fallu lui fournir de l'énergie pour le comprimer. Sur la figure précédente il s'agit de la moitié gauche de la courbe ($l < l_0$). L'évolution naturelle du ressort consiste à s'allonger, donc à libérer cet excédent, comme le montre la diminution de l'énergie potentielle élastique sur la figure précédente. Par un raisonnement analogue, si le ressort est étiré il va avoir tendance à se raccourcir, ce qui diminue également son énergie potentielle élastique. Dans les deux cas, le sens d'évolution est donc celui qui diminue l'énergie potentielle élastique.

Application 13 Un condensateur stocke une énergie potentielle électrique $E_{pot.,C} = \frac{1}{2} \frac{q^2}{C}$ où q est la valeur absolue de la charge de chaque armature et C la capacité du condensateur. Quelle sera l'évolution naturelle d'un condensateur ?

III.2. Condition d'équilibre de phases

Considérons l'étude d'un système constitué par une espèce liquide et de la même espèce pure à l'état gazeux, le dibrome par exemple. La différentielle de l'enthalpie libre s'écrit alors :

$$dG = -SdT + VdP + \mu_{\text{Br}_2(\ell)} dn_{\text{Br}_2(\ell)} + \mu_{\text{Br}_2(\text{g})} dn_{\text{Br}_2(\text{g})}$$

Supposons maintenant que la température et la pression sont imposés, et qu'ils ne peuvent varier. L'expression précédente se simplifie :

$$dG = \mu_{\text{Br}_2(\ell)} dn_{\text{Br}_2(\ell)} + \mu_{\text{Br}_2(\text{g})} dn_{\text{Br}_2(\text{g})}$$

Nous avons établi dans ce chapitre la condition d'évolution du système : $dG < 0$. Nous déduisons :

$$dG = \mu_{\text{Br}_2(\ell)} dn_{\text{Br}_2(\ell)} + \mu_{\text{Br}_2(\text{g})} dn_{\text{Br}_2(\text{g})} < 0$$

Si le système est fermé, la seule transformation possible est la vaporisation de dibrome liquide ou au contraire la liquéfaction de dibrome gazeux. Les variations des quantités de matière des deux phases sont donc liées : $dn_{\text{Br}_2(\ell)} = -dn_{\text{Br}_2(\text{g})}$ (si une phase s'enrichit, l'autre s'appauvrit). Ainsi finalement :

$$(\mu_{\text{Br}_2(\ell)} - \mu_{\text{Br}_2(\text{g})}) dn_{\text{Br}_2(\ell)} < 0$$

Si le potentiel chimique de la phase liquide est supérieur à celui de la phase gazeuse, $dn_{\text{Br}_2(\ell)} < 0$, du dibrome liquide se vaporise en dibrome gazeux. Il y a **transfert spontané de la phase de plus haut potentiel chimique vers la phase de plus bas potentiel chimique**. Cette transformation se poursuit tant que l'inégalité des potentiels chimiques est vérifiée. Or d'après les expressions des potentiels chimiques,

$$\begin{aligned}\mu_{\text{Br}_2(\ell)} &= \mu_{\text{Br}_2(\ell)}^\circ(T) \\ \mu_{\text{Br}_2(\text{g})} &= \mu_{\text{Br}_2(\text{g})}^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right)\end{aligned}$$

Donc $\mu_{\text{Br}_2(\ell)} > \mu_{\text{Br}_2(\text{g})}$ signifie :

$$\mu_{\text{Br}_2(\ell)}^\circ(T) > \mu_{\text{Br}_2(\text{g})}^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right)$$

soit :

$$\mu_{\text{Br}_2(\ell)}^\circ(T) - \mu_{\text{Br}_2(\text{g})}^\circ(T) > RT \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right)$$

donc :

$$\frac{\mu_{\text{Br}_2(\ell)}^\circ(T) - \mu_{\text{Br}_2(\text{g})}^\circ(T)}{RT} > \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right)$$

et finalement :

$$P^\circ \exp \left(\frac{\mu_{\text{Br}_2(\ell)}^\circ(T) - \mu_{\text{Br}_2(\text{g})}^\circ(T)}{RT} \right) > P$$

Notons $P_{\text{s,Br}_2}^* = P^\circ \exp \left(\frac{\mu_{\text{Br}_2(\ell)}^\circ(T) - \mu_{\text{Br}_2(\text{g})}^\circ(T)}{RT} \right)$. La condition précédente s'écrit donc $P < P_{\text{s,Br}_2}^*$.

Si la pression imposée est inférieure à la pression $P_{\text{s,Br}_2}^*$, le liquide se transforme intégralement en gaz. Si la pression imposée est supérieure, c'est-à-dire si le potentiel chimique du liquide est inférieur à celui du gaz, c'est le gaz qui se transforme intégralement en liquide. L'équilibre entre le gaz et le liquide n'existe que pour une pression imposée égale à $P_{\text{s,Br}_2}^*$, dans ce cas dG est nécessairement nulle, pour toute composition. Cette pression dépend de la température, et uniquement de celle-ci.

Formulé différemment, à une température donnée, donc pour une valeur $P_{\text{s,Br}_2}^*$ donnée, l'espèce liquide pure ne peut coexister avec l'espèce gazeuse pure que si la pression dans le système est égale à $P_{\text{s,Br}_2}^*$. Cette pression est la **pression de vapeur saturante** du dibrome. Si la pression fixée est différente, le système évolue jusqu'à la disparition d'une des deux phases. Nous retrouvons un résultat exploité dans le chapitre TRF 10 (binaires) : le système constitué par un corps pur en équilibre sous deux phases est monovariant. Si l'opérateur fixe la température, il ne peut fixer la pression. **L'équilibre entre phases impose l'égalité des potentiels chimiques**. Lors des calculs de variance, c'est cette condition qu'il faut prendre en compte.

♥ A retenir

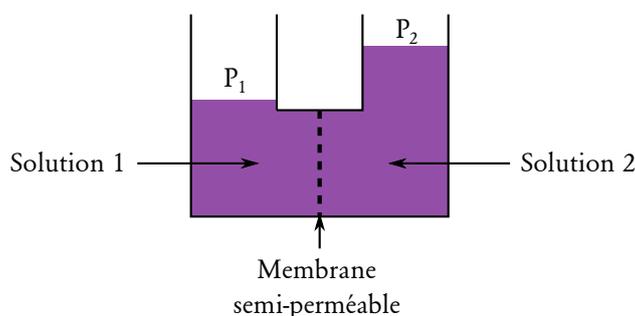
Pour qu'une espèce neutre soit en équilibre entre plusieurs phases, son potentiel chimique doit être identique dans toutes les phases. En cas de différence, la transformation s'effectue de la phase de potentiel chimique le plus élevé vers la phase de potentiel chimique le moins élevé.

III.3. Pression osmotique

Une application importante du concept de potentiel chimique est le phénomène d'osmose, qui met en jeu la dépendance du potentiel chimique en phase condensée avec la pression :

$$\mu_{i, \text{cd idéale}}(T, P, \text{compo.}) = \mu_{i, \text{cd pure}}^{\circ}(T) + V_{m,i}(P - P^{\circ}) + RT \ln(x_i^{\text{cd}})$$

Soit la situation expérimentale suivante :



Les solutions 1 et 2 sont supposées être des solutions aqueuses. Pour que l'eau soit en équilibre entre les compartiments, il faut que son potentiel chimique soit identique dans les deux solutions (on note $x_{\text{eau}}^{(1)}$ (respectivement $x_{\text{eau}}^{(2)}$) la fraction molaire d'eau dans le compartiment 1 (resp. 2)) :

$$\mu_{\text{eau liq. pure}}^{\circ}(T) + V_{m,\text{eau}}(P_1 - P^{\circ}) + RT \ln(x_{\text{eau}}^{(1)}) = \mu_{\text{eau liq. pure}}^{\circ}(T) + V_{m,\text{eau}}(P_2 - P^{\circ}) + RT \ln(x_{\text{eau}}^{(2)})$$

Si la pression imposée dans les deux compartiments est identique, par exemple égale à la pression atmosphérique ($P_1 = P_2 = P_{\text{atm}}$), l'équilibre n'est possible que la fraction molaire de l'eau est identique dans les deux phases, indépendamment de la nature des autres espèces présentes.

La membrane n'est perméable qu'à l'eau, et retient donc toutes les autres espèces. La seule possibilité pour équilibrer les fractions molaires est donc de transférer de l'eau du compartiment le moins concentré (en autres espèces) vers le plus concentré. La fraction molaire de l'eau va alors diminuer dans le compartiment le moins concentré, elle va augmenter dans le plus concentré.

Mais ce transfert de matière va créer une différence de pression. Ce qui modifie la condition d'équilibre : P_1 étant différent de P_2 , l'équilibre n'est plus atteint quand $x_{\text{eau}}^{(1)} = x_{\text{eau}}^{(2)}$. La situation d'équilibre correspond à une certaine différence de pression $|P_2 - P_1|$, appelée pression osmotique.

♥ A retenir

L'équilibre du solvant de part et d'autre d'une membrane semi-perméable au soluté entraîne l'existence d'une différence de pression dans les deux compartiments. C'est le phénomène d'osmose.

🔍 Remarque

Certains auteurs utilisent une définition différente de la pression osmotique.

L'égalité des potentiels chimiques $\mu_{\text{eau}}^{(1)} = \mu_{\text{eau}}^{(2)}$ entraîne :

$$V_{\text{m,eau}}(P_{(1)} - P^\circ) + RT \ln(x_{\text{eau}}^{(1)}) = V_{\text{m,eau}}(P_{(2)} - P^\circ) + RT \ln(x_{\text{eau}}^{(2)})$$

soit :

$$V_{\text{m,eau}}(P_{(1)} - P_{(2)}) = RT(\ln(x_{\text{eau}}^{(2)}) - \ln(x_{\text{eau}}^{(1)}))$$

et

$$\pi = P_{(1)} - P_{(2)} = \frac{RT}{V_{\text{m,eau}}}(\ln(x_{\text{eau}}^{(2)}) - \ln(x_{\text{eau}}^{(1)}))$$

En notant x la fraction molaire de soluté, supposé unique donc tel que $x = 1 - x_{\text{eau}}$:

$$\pi = P_{(1)} - P_{(2)} = \frac{RT}{V_{\text{m,eau}}}(\ln(1 - x^{(2)}) - \ln(1 - x^{(1)}))$$

Comme $x \ll 1$ (cas d'une solution), $\ln(1 - x) \approx -x$ donc :

$$\pi = P_{(1)} - P_{(2)} = \frac{RT}{V_{\text{m,eau}}}(x^{(1)} - x^{(2)})$$

Or $V_{\text{m,eau}} = \frac{V_{\text{eau}}}{n_{\text{eau}}}$ et :

$$x = \frac{n_{\text{soluté}}}{n_{\text{soluté}} + n_{\text{eau}}} \approx \frac{n_{\text{soluté}}}{n_{\text{eau}}} = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{eau}}} V_{\text{m,eau}} \approx \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} V_{\text{m,eau}} = C_{\text{soluté}} V_{\text{m,eau}}$$

On en déduit finalement sous ces hypothèses :

$$\pi = P_{(1)} - P_{(2)} = RT(C^{(1)} - C^{(2)})$$

Dans le monde du vivant, les parois des cellules sont souvent des membranes semi-perméables. Pour ne pas entraîner de surpression au sein de la cellule qui conduirait à sa mort par éclatement (ou de dépression qui la rend molle - cas des légumes qui mollissent par évaporation de l'eau - voire non fonctionnelle), il faut donc veiller à ce que la concentration de solutés soit la même de part et d'autre de la membrane.

L'application majeure de la pression osmotique est cependant l'osmose inverse : en imposant une différence de pression contraire à la différence qui s'établit naturellement il est possible d'inverser le flux d'eau, donc d'obtenir de l'eau déminéralisée. Cette technique est exploitée pour dessaler l'eau de mer pour obtenir de l'eau potable dans les pays à faibles ressources en eau douce. La pression osmotique pour de l'eau de mer (concentration de $35 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$) est de l'ordre de 30 bars. Cette pression est conséquente car l'effet de la pression sur le potentiel chimique reste faible, le volume molaire de l'eau liquide étant faible par rapport à celui de gaz par exemple.

La difficulté technique est alors qu'il faut une membrane qui ne soit traversée que par l'eau et non les autres espèces, même sous une pression de 30 bar, et dont les pores ne soient pas obstrués par les autres espèces qui peuvent précipiter à proximité de la membrane du fait des concentrations élevées atteintes.

Application 14 Retrouver l'ordre de grandeur de la pression osmotique annoncée pour l'eau de mer.

$$M(\text{NaCl}) = 58,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Corrections

Application 1 Une transformation adiabatique isobare sans travaux autres que ceux des forces de pression est isenthalpique. Dans ce cas la variation d'enthalpie associée à la transformation chimique est intégralement convertie en variation de température du système.

Application 2 $\binom{4}{2} = 6$

Application 3 Le mélange est toujours entropiquement favorisé, il est donc très difficile d'obtenir des corps purs : même si les effets énergétiques / enthalpiques sont en faveur de la séparation, la contribution de l'entropie entraînera toujours une (petite) solubilité de chaque phase dans l'autre.

Application 4

$$\begin{aligned}
 dH &= d(U + pV) && \text{définition de } H \\
 &= dU + PdV + VdP && \text{propriétés des différentielles} \\
 &= -PdV + TdS + PdV + VdP && \text{première identité thermodynamique} \\
 &= VdP + TdS \\
 dG &= d(H - TS) && \text{définition de } G \\
 &= dH - TdS - SdT && \text{propriétés des différentielles} \\
 &= VdP + TdS - TdS - SdT && \text{deuxième identité thermodynamique} \\
 &= VdP - SdT
 \end{aligned}$$

Application 5 La pression P et la température T sont intensives, le volume V et la quantité de matière n sont extensives. Le produit PV est donc extensif, tout comme le produit nT . L'équation $PV = nRT$ est donc cohérente du point de vue de l'extensivité (une grandeur intensive ne peut être égale à une grandeur extensive).

Application 6

- $dU = TdS - PdV$: possible.
- $dU = PdS + TdV$: non homogène, donc faux.
- $dU = TS - PV$: élément différentiel non égal à un élément différentiel, donc faux.
- $dU = SdT + VdP$: possible.

Application 7 D'après la seconde identité thermodynamique, les transformations isobares et isentropiques sont isenthalpiques. les variables naturelles pour l'enthalpie sont la pression et l'entropie.

Application 8

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S dP$$

et $\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = T$ ainsi que $\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = V$.

Application 9 L'enthalpie libre G s'exprime en fonction des potentiels chimiques :

$$G = \mu_{\text{Br}_2,(\ell)} n_{\text{Br}_2,(\ell)} + \mu_{\text{Br}_2,(\text{g})} n_{\text{Br}_2,(\text{g})} + \mu_{\text{O}_2,(\text{g})} n_{\text{O}_2,(\text{g})} + \mu_{\text{N}_2,(\text{g})} n_{\text{N}_2,(\text{g})}$$

ainsi que sa variation infinitésimale :

$$dG = -SdT + VdP + \mu_{\text{Br}_2,(\ell)} dn_{\text{Br}_2,(\ell)} + \mu_{\text{Br}_2,(\text{g})} dn_{\text{Br}_2,(\text{g})} + \mu_{\text{O}_2,(\text{g})} dn_{\text{O}_2,(\text{g})} + \mu_{\text{N}_2,(\text{g})} dn_{\text{N}_2,(\text{g})}$$

Application 10

$$V_{m,i} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial \left(\frac{n_i RT}{P} \right)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \frac{RT}{P} \left(\frac{\partial n_i}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \frac{RT}{P}$$

Application 11 Soit un litre de solution. Il contient 0,10 mol d'ion iodure. En négligeant le volume propre des ions iodure $I^-_{(aq)}$ et $K^+_{(aq)}$, nous pouvons considérer qu'il y a 1,0 litre d'eau, ce qui correspond à 1,0 kg d'après la masse volumique de l'eau. Nous en déduisons $n_{\text{eau}} = \frac{m}{M} = \frac{1,0}{18,0 \times 10^{-3}} = 55,6$ mol. Donc :

$$x_{\text{iodure}} = \frac{n_{\text{iodure}}}{n_{\text{iodure}} + n_{\text{eau}}} = \frac{0,10}{55,6 + 0,10} = 1,8 \times 10^{-3}$$

Dans une solution les solutés ont des fractions molaires proches de 0, et le solvant proche de 1.

Application 12

$$\mu_{\text{Br}_2(g)}(T,P,\text{compo.}) = \mu_{\text{Br}_2(g)}^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{P_{\text{Br}_2}}{P^\circ} \right)$$

avec $\mu_{\text{Br}_2(g)}^\circ(T)$ le potentiel chimique du dibrome gazeux parfait pur à la pression standard.

Application 13 La tendance naturelle du condensateur sera de diminuer son énergie potentielle, donc de diminuer la charge $\pm q$ de chacune des armatures (la capacité C est une caractéristique non modifiable). C'est ce qui est observé dans le cas du branchement d'un condensateur sur une résistance : le condensateur libère l'énergie stockée, qui est convertie en chaleur par effet Joule dans la résistance.

Application 14

$$\pi = 8,314 \times 298 \times \left(\frac{35 \times 10^3}{58,4} - 0 \right) = 15 \times 10^5 \text{ Pa} = 15 \text{ bar}$$